



Réalisation de couches minces nanocomposites par un procédé original couplant la pyrolyse laser et la pulvérisation magnétron : application aux cellules solaires tout silicium de troisième génération

Harold Kintz

► To cite this version:

Harold Kintz. Réalisation de couches minces nanocomposites par un procédé original couplant la pyrolyse laser et la pulvérisation magnétron : application aux cellules solaires tout silicium de troisième génération. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112357 . tel-00958453

HAL Id: tel-00958453

<https://theses.hal.science/tel-00958453>

Submitted on 12 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE PARIS SUD

Ecole Doctorale de Chimie Paris Sud

Thèse présentée par

Harold KINTZ

Soutenue le 17 décembre 2013

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Paris Sud XI

Discipline Chimie des Matériaux

Titre

**Réalisation de couches minces nanocomposites par un procédé original
couplant la pyrolyse laser et la pulvérisation magnétron : application aux
cellules solaires tout silicium de troisième génération**

Composition du jury :

Jean-Pascal BORRA, Directeur de Recherche, LPGP, SUPELEC (Président)

Alain BILLARD, Professeur, LERMPS, UTBM (Rapporteur)

Georges BREMOND, Professeur, INL, INSA Lyon (Rapporteur)

Sylvain BLAYAC, Maître Assistant, CMP, ENSM-SE (Examineur)

Cécile REYNAUD, Directrice de Recherche, LFP, CEA Saclay (Directeur de thèse)

Olivier SUBLEMONTIER, Ingénieur de Recherche, LFP, CEA Saclay (Encadrant)

Yann LECONTE, Chercheur, LFP, CEA Saclay (Encadrant)

Remerciements

En premier lieu je tiens à remercier Cécile Reynaud, directrice du Service Photons Atomes Molécules (SPAM), pour avoir accepté de diriger cette thèse. Sa gentillesse et ses nombreux conseils ont largement contribué à améliorer la qualité de ce manuscrit.

Je remercie Nathalie Herlin de m'avoir accepté au sein de l'équipe pyrolyse laser. Sa disponibilité ainsi que sa bonne humeur se sont révélées être de précieux atouts pour la conduite de ce projet.

Je voudrais aussi remercier Frédéric Schuster pour avoir accepté de financer cette thèse via le Programme Transverse Matériaux Avancés (PTMA). Au-delà de l'aspect financier, son intérêt pour ce travail a constitué pour moi un moteur extrêmement stimulant.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres du jury : Jean-Pascal Borra pour avoir présidé, George Bremond et Alain Billard pour avoir accepté de rapporter ce travail, et Sylvain Blayac pour avoir examiné les résultats. La pertinence de leurs remarques m'a permis encore d'améliorer ce travail.

Je tiens à remercier nos collaborateurs durant cette thèse. François Jomard, Xavier Portier, Mickael Bouhier, la TEM-Team ainsi que toute l'équipe de la ligne Pléiades à SOLEIL, qui ont tous apporté une pierre à ce projet et m'ont permis d'aller toujours un peu plus loin. En particulier je remercie Vincent Maurel, Ponte de la RPE et formidable collègue. Généreux et toujours disponible pour essayer de m'éclairer, nos discussions (passionnées) et ses multiples manip ont permis d'en apprendre énormément sur le dopage des np-Si.

Cette aventure n'aurait pas été aussi fabuleuse sans la participation quotidienne de Yann Leconte et Olivier Sublemontier : mes encadrants. Sans Olivier j'aurais probablement perdu courage dans les premiers mois de cette thèse. Au lieu de ça, chaque problème technique devenait une source de motivation supplémentaire, un obstacle qui une fois franchi nous rapprochait un peu plus de nos objectifs. Lorsqu'on travaille aux côtés d'Olivier, l'expression : « il n'y a pas de problème, il n'y a que des solutions » prend véritablement tout son sens. Bien que suffisamment occupé pour combler les 28 heures qui composent une journée... Yann a toujours trouvé le temps de me soutenir, me conseiller, écouter mes questionnements (parfois quasi-métaphysiques), et ceci toujours avec l'humour, la sympathie, et le professionnalisme qui le caractérisent. Je pourrais écrire un chapitre entier sur Yann et Oli sans pour autant faire le tour de tout ce qu'ils m'ont apporté au cours de ces trois années. Sur le plan scientifique bien sûr, mais aussi sur le plan humain. Travailler à leurs côtés fut un réel privilège !!!

Mes remerciements s'étendent aussi à l'ensemble des permanents du groupe Edifices Nanométriques. Merci aux M n'M's, Martine Mayne et Mathieu Pinaud, ainsi qu'à Thua Tran Ti pour leur gentillesse et les conseils qu'ils m'ont prodigués lorsque j'en avais besoin. Merci

à Dom-Dom notre ingénieur sécurité pour avoir veillé sur moi, même si pour cela il a parfois du employer la manière forte ☺. Je pense en particulier à Henri Perez, Olivier Guillois et Brigitte Bouchet, nos nombreuses discussions sur des sujets aussi divers que variés ont constitué pour moi un véritable exutoire. Un grand merci à Henri pour le mal qu'il s'est donné sur notre manip commune ! Son dynamisme (stress ?? ☺) communicatif et ses jeux de mots de chaque instant sont capables de venir à bout des pires humeurs, et pourraient, sans doute, « re-boosteur » un mort-vivant.

Que serait le groupe EdNa sans notre « technicienne-à-tout-faire », La merveilleuse Lili ? Sans doute pas grand-chose... Un jour autoritaire (El Supervisor), le lendemain fragile (Calilimero), mais chaque jour espiègle et moqueuse, je ne compte plus les fou-rires dans la salle du MEB, le bureau de Yann (lorsque qu'elle préparait une N'ième bêtise), ou encore (il faut bien l'avouer) devant la machine à café.

Merci à Véronique et Jacqueline, les super-secrétaires du SPAM. Sans ces bonnes fées de l'administration je me serais vite retrouvé noyé dans les procédures. Je pense aussi aux moments forts agréables passés à discuter avec Véro lors de nos rituels « café-clope(s) ».

Je n'oublie pas l'autre Véro, technicienne de surface à notre étage, qui par son travail et sa joie de vivre illuminait non seulement les lieux mais aussi les visages. Cuisinière hors-pair, ces accras/chouchous et autres douceurs culinaires vont me manquer.

Un grand merci à nos génies des ateliers mécanique et électronique. Leur bonne humeur sans faille ainsi que leurs compétences techniques ont été une aide précieuse. A vrai dire, sans eux rien de tout ça n'aurait été possible.

Au cours de ces trois ans j'ai eu la chance de rencontrer de nombreux thésards, post-doc, et autres stagiaires qui tous ont joué un rôle dans l'aventure de ma thèse. Je pense d'abord à mes mentors, Xav, vince et /10, le trio infernal de thésards au côté duquel j'ai eu la chance d'effectuer mon stage. Des expériences inédites (je n'en dirais pas plus) au sous-sol étrange de certains bars, on s'est bien marrés ! Je pense aussi à Ax', et Axe (qui est qui ?) avec qui j'ai partagé une bonne partie de cette thèse. J'ai eu la chance qu'elles se succèdent car, s'il est toujours bon d'avoir une Axelle à ses côtés, 2 en revanche peut s'avérer dangereux ! ☺ plus sérieusement, leur soutien et nos innombrables barres de rires m'ont permis d'être toujours positif. Merci à Fernandito pour les cours de langue gratuit et les conseils en tout genre ☺. Je remercie toutes les jeunes spamettes et autres jeunes spameurs qui sont passés (ou passent encore d'ailleurs) : Stéphinou, Virginie, Lylianof, Adèle, Flory-Anne, Elodie, Elie, Florent, Claire, Olivier, Jonathan, Mélanie, Faycal ... et merci à ceux que j'ai oublié.

Ces trois années auraient été bien différentes sans mes compères préférés. Je pense bien sûr à Briou, ex-terroriste breton et dictateur en devenir, avec qui j'ai partagé tellement. Des angoisses typiques d'un doctorant aux théories les plus avant-gardistes en passant par les discussions endiablées sur tel ou tel manga, briac a été un compagnon particulièrement intéressant. Il y a aussi Juju, le Slender-dude qui, pour n'être arrivé qu'à la fin de cette

aventure n'en laisse pas moins une empreinte forte. Comparse zélé de la botlane, qu'il s'agisse de la navette de 7h32 ou bien de la jungle, je suis fier d'avoir été son équipier. WillMan, côté obscur de la force à lui tout seul (sans mauvaise blague...), bien que mon cadet, s'est révélé un formidable maître Sith. Son enseignement des arts occultes et ses entraînements bien pensés, pour m'amener au bord de la crise cardiaque sans pour autant me tuer (je pense aux fameux fractionnés), m'ont permis de me dépasser (enfin... au moins une fois). Merci à Nico, brute au grand cœur et insatiable Geek avec qui j'ai eu le plaisir d'attendre des heures la sortie d'un nouveau jeu, ou encore la mise en service de certains serveurs... Diablo n'avait aucune chance face à nous ! (rdv en mars 2014 nico !). Enfin, merci à Bottle et Baptman pour tous les bons moments, les nombreuses heures passées à lire des BD (après le boulot !) et celles à essayer d'en inventer (j'attends toujours mon numéro spécial Bott !)...

Je n'oublie pas mes sympathiques stagiaires : Romain Cadilhon et Patrick Lee. Je garde un excellent souvenir des mois passés en leur compagnie, et chacun d'eux a su apporter sa pierre à l'édifice. Romain, si tu lis ce document tu verras que l'extraction a fini par fonctionner !!! Je leur souhaite le meilleur pour la suite de leur carrière scientifique.

Un grand merci à tous mes potes, qui m'accompagnent depuis si longtemps et pour encore longtemps j'espère. Je pense en particulier à Topi et VinceP (Memotep les gars !), VinceS Quent (sea, s... and sun), Marco, Jerem, None, Mateo, Saï, Med'z, Ben, Fafou, Marth & Goubsh, JB, Etienne, Flopi (à quand la prochaine bnf ?), Dada le jeune papa, et, last but not least, les Stinckies !! Autant de personnes extraordinaires que j'ai eu beaucoup de chance de rencontrer.

Cette aventure n'aurait pas été possible sans le soutien inépuisable de ma famille. Je remercie particulièrement mon grand-père pour avoir toujours cru en moi. Mes parents m'accompagnent depuis 27 ans, je leur dois tout et même un peu plus, les mots me manquent pour exprimer ma gratitude je me contenterai donc d'un sobre : « merci les pti Parentz !! ». Un grand merci aussi à ma petite sœur, formidable source de joie et de fun, ne change rien sœurette !

Il ne me reste qu'à remercier celle qui partage mon quotidien, qui me supporte au jour le jour (et ce n'est pas facile !), et qui me pousse à toujours me dépasser, la merveilleuse petite lune qui veille sur moi : Moni. Je te dédie cette thèse ma belle, et j'espère que tu continueras à faire briller ma vie.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I	7
Eléments bibliographiques d'intérêt.....	7
1. La technologie photovoltaïque	9
1.1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	12
1.2. Phénomènes de pertes et limitation du rendement PV	15
1.3. Les structures tandem tout silicium : état de l'art.....	17
1.4. Une technique de référence pour l'élaboration de couches minces nanocomposites à base de np-Si	18
2. Le silicium	22
2.1. Propriétés fondamentales du cristal de silicium	22
2.2. Propriétés structurales.....	24
2.2.1. Le silicium monocristallin	24
2.2.2. Le silicium amorphe	25
2.2.3. Le silicium polycristallin.....	26
2.2.4. Comparaison des propriétés optoélectroniques	26
2.3. Nanostructuration du silicium et origine de la photoluminescence	31
2.3.1. Confinement quantique dans le silicium nanocristallin.....	31
2.3.2. Confinement spatial dans une nanoparticule de silicium.....	35
2.3.3. Phénomène de passivation	36
2.3.3.1 L'interface Si/SiO ₂	37
2.4. Les techniques de synthèse des np-Si libres.....	44
2.4.1. Les méthodes « Top-Down ».....	45
2.4.1.1. La gravure électrochimique.....	45
2.4.1.2. Le broyage mécanique.....	45
2.4.2. Les méthodes « Bottom-Up »	46
2.4.2.1. Les synthèses en solution	46
2.4.2.2. Les synthèses en phase gaz	46
2.5.2.3. La pyrolyse laser	48
Chapitre II	51
Techniques de synthèse et méthodes de caractérisation	51

1. Les techniques d'élaboration	53
1.1. La pyrolyse laser.....	53
1.2. La pulvérisation cathodique magnétron.....	61
1.3. Description du dispositif de couplage utilisé au LFP.....	64
2. Les méthodes de caractérisations	70
2.1. Les techniques d'analyse spectroscopiques	70
2.1.1. La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique	70
2.1.2. La spectroscopie de diffusion Raman	73
2.1.3. La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	74
2.1.4. La spectroscopie optique en transmission.....	76
2.2. Les techniques de microscopie électronique	78
2.2.1 La microscopie électronique à transmission (MET)	78
2.2.2. La microscopie électronique à Balayage (MEB)	78
2.3. Les mesures électriques.....	79
Chapitre III	81
Production de nanoparticules cristallines de silicium intrinsèques ou dopées : une application possible pour les encres de silicium.....	81
1. Optimisation de la production de nc-si par pyrolyse laser.....	83
1.1. Morphologie, distribution en taille, et état d'agglomération des particules	85
1.2. Vers des cristaux de 4 nm	91
1.3. Analyse de la surface des np-Si.....	98
1.4. Dopage des np-Si en cours de croissance.....	100
1.4.1. Dopage au phosphore	100
1.4.2. Dopage au bore	108
1.4.3. Influence du dopage sur la cristallinité des particules.....	110
2. Préparation des suspensions de np-Si.....	113
3. Conclusions intermédiaires	115
Chapitre IV.....	117
Couplage pyrolyse laser – pulvérisation magnétron : procédé original d'élaboration de couches minces nanocomposite	117
1. Eléments bibliographiques sur la création de jets supersoniques.....	119
2. Optimisation des paramètres de synthèse des nc-Si pour l'extraction	123

3. Dépôt de np-Si seules	133
3.1. Morphologie des couches.....	134
3.2. Propriétés optiques des couches de np-Si libres	137
3.3. Propriétés électriques des couches de np-Si	145
3.3.1. Géométrie des peignes interdigités	145
3.3.2. Détermination de la résistivité des films de np-Si libres.....	148
3.3.3. Affinage du modèle de résistivité	154
3.3.4. Evolution de la résistivité sous atmosphère ambiante	157
4. Co-dépôt np-Si/SiO ₂	158
4.1. Dépôt de SiO ₂ par pulvérisation magnétron.....	158
4.2. Protection des films de np-Si libres par dépôt de SiO ₂	160
4.3. Morphologie des co-dépôt np-Si/SiO ₂	161
4.3.1. Simple dépôt nanocomposite	162
4.3.1.1. Morphologie du simple dépôt	162
4.3.1.2. Caractéristiques PV du simple dépôt	163
4.3.2. Dépôt multicouche nanocomposite.....	165
4.3.2.1. Morphologie du système multicouche PIN	166
4.3.2.2. Propriétés optique du système multicouche pin	167
5. Conclusions intermédiaires	169
Conclusion générale et perspectives	171
Liste des figures	179
Liste des tableaux.....	185
Références bibliographiques.....	187

Introduction générale

Depuis une vingtaine d'années, le contexte de raréfaction des énergies fossiles ainsi que la volonté mondiale de réduction des gaz à effet de serre a conduit la sphère politique, en lien étroit avec la recherche et l'industrie, à se tourner vers de nouvelles sources d'énergies moins polluantes et plus durables. Parmi ces nouvelles énergies, dites renouvelables, le photovoltaïque tient une place majeure et connaît un développement extrêmement rapide. Le potentiel de cette technologie reste toutefois sous exploité en raison du prix du KWh encore trop élevé par rapport, notamment, à l'énergie nucléaire.

La place du silicium dans le monde du photovoltaïque, mais aussi son utilisation dans de nombreux domaines, s'explique par les multiples avantages qu'il présente. Son abondance, tout d'abord, a évidemment fait de lui un élément attractif. Le fait de pouvoir le purifier jusqu'à des niveaux extrêmes, ainsi que l'existence de l'isolant naturel SiO_2 ont contribué à faire du silicium un élément incontournable dans la microélectronique. Enfin, sa très faible toxicité fait de lui un excellent candidat pour les applications biologiques.

Aussi, l'engouement suscité par la découverte des propriétés de photoluminescence du silicium poreux par Canham en 1990 fut-il considérable. Le silicium, dont l'utilisation dans un dispositif photonique était tout simplement inenvisageable jusqu'alors, se vit offrir des perspectives nouvelles. La communauté scientifique s'est immédiatement attachée à comprendre ce phénomène, et beaucoup de méthodes d'élaboration se sont développées autour d'un objectif précis : contrôler la taille et l'état de surface des nanoparticules de silicium (np-Si). Deux approches se sont révélées particulièrement efficaces pour atteindre cet objectif. La synthèse de np-Si en voie gaz, soit par pyrolyse laser soit par plasma, et la précipitation des np-Si au sein d'une couche d'oxyde de silicium sous stœchiométrique recuite à haute température.

Avec l'avènement des nanotechnologies, le potentiel d'utilisation du silicium s'est donc encore accru. En effet, la possibilité de moduler ses propriétés en fonction de ses dimensions a permis au silicium de rentrer dans la course des cellules solaires de 3^{ème} génération. En particulier, Le concept développé par M.A Green suggère la possibilité de réaliser des structures tandem tout silicium en se servant de la taille des np-Si comme moyen de contrôler le gap des différentes jonctions pn.

Dans un contexte économique et environnemental de plus en plus contraint, l'objectif à atteindre pour une utilisation massive des np-Si dans l'industrie est donc double. Il s'agit en premier lieu de maîtriser la synthèse des np-Si en termes de taille, de morphologie, mais aussi de taux de production, et par ailleurs de réussir à intégrer ces briques élémentaires dans des dispositifs photovoltaïques fonctionnels. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit précisément dans cette dynamique et vise, en particulier, la réalisation de couches minces nanocomposites de np-Si encapsulées dans une matrice de silice par un procédé original, couplant la pyrolyse laser et la pulvérisation cathodique magnétron, développé au Laboratoire Francis Perrin (LFP).

Les enjeux économiques et scientifiques de cette étude sont nombreux. Au-delà même de la seule application dans le domaine photovoltaïque, la maîtrise des caractéristiques des np-Si pourrait permettre leur utilisation dans une multitude d'applications d'avenir (nano-transistors, dispositifs thermoélectrique, LED). En particulier, disposer de telles particules dont la morphologie, la valeur du gap et le dopage sont contrôlés, afin de réaliser des encres de silicium pour l'électronique imprimable, ouvre de réelles perspectives industrielles à courts termes. De la même manière, la possibilité d'élaborer des couches minces nanocomposites, en une seule étape par un procédé sécurisé, est extrêmement attrayante.

Afin de traiter au mieux cette problématique, le présent manuscrit est articulé autour de quatre parties principales :

Le premier chapitre nous permettra d'introduire les notions essentielles qui seront utilisées tout au long de ce document. La technologie photovoltaïque sera présentée, ainsi qu'une étude exhaustive sur le silicium. L'accent sera évidemment mis sur les nanoparticules de silicium : les conséquences de la réduction en taille du cristal de silicium (confinement quantique), et les procédés d'élaboration de tels objets seront détaillés.

Le second chapitre s'attachera à décrire l'ensemble des techniques d'élaboration et des méthodes de caractérisations qui ont été mises en œuvre au cours de ce travail. La pyrolyse laser sera présentée en profondeur, cette technique ayant été utilisée pour la synthèse des np-Si. Nous accorderons une importance toute particulière à décrire notre dispositif de couplage pyrolyse/pulvérisation, puisque celui-ci a été largement éprouvé pendant cette thèse.

Nous rentrerons véritablement dans le vif de ce travail de thèse au chapitre 3. Dans cette partie nous présenterons les résultats obtenus sur le contrôle de la taille, de la cristallinité, et du dopage de nanoparticules de silicium réalisées par pyrolyse laser. Ainsi nous nous focaliserons sur la synthèse de np-Si libres, récoltées sous forme de poudre. La possibilité d'utiliser ces particules pour la réalisation d'encre est particulièrement intéressante. Aussi, une étude préliminaire portant sur leur mise en suspension viendra clore ce chapitre.

Un bref rappel sur les conditions nécessaires à la formation d'un jet supersonique de np-Si nous permettra d'aborder le chapitre quatre. Ce dernier sera consacré à l'étude des couches élaborées au moyen de notre dispositif couplé. En premier lieu nous nous intéresserons aux films de np-Si libres ; leurs propriétés optiques et électriques seront étudiées et discutées. Ensuite, nous présenterons les couches nanocomposites obtenues par dépôt simultané de np-Si et de SiO₂. Leur morphologie servira à appuyer l'analyse de leurs caractéristiques photovoltaïques.

Enfin, un résumé global des résultats obtenus au cours de trois années de thèse, ainsi qu'une discussion sur les perspectives d'évolution, à la fois des np-Si pour les cellules solaires, mais aussi du procédé de couplage pyrolyse laser – pulvérisation magnétron pour l'élaboration de couches minces nanocomposites, viendra conclure ce manuscrit.

Chapitre I

Éléments bibliographiques d'intérêt

1. La technologie photovoltaïque

Les radiations solaires représentent une source d'énergie inépuisable dont l'exploitation optimale pourrait permettre de couvrir l'ensemble des besoins énergétiques mondiaux. Malgré son prix encore élevé et son caractère intermittent, l'augmentation du nombre d'installations photovoltaïque (PV) dans le monde est très importante depuis une vingtaine d'années.

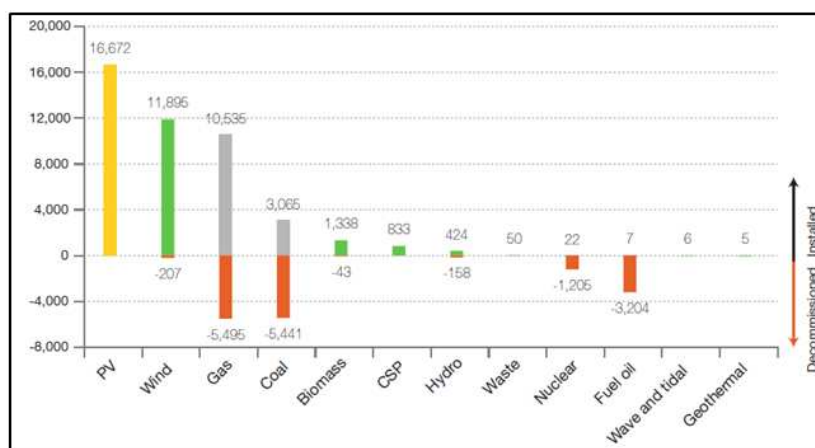


Figure 1 : capacité de production d'énergie nouvellement ajoutée en 2012 en Europe. Tirée de [1].

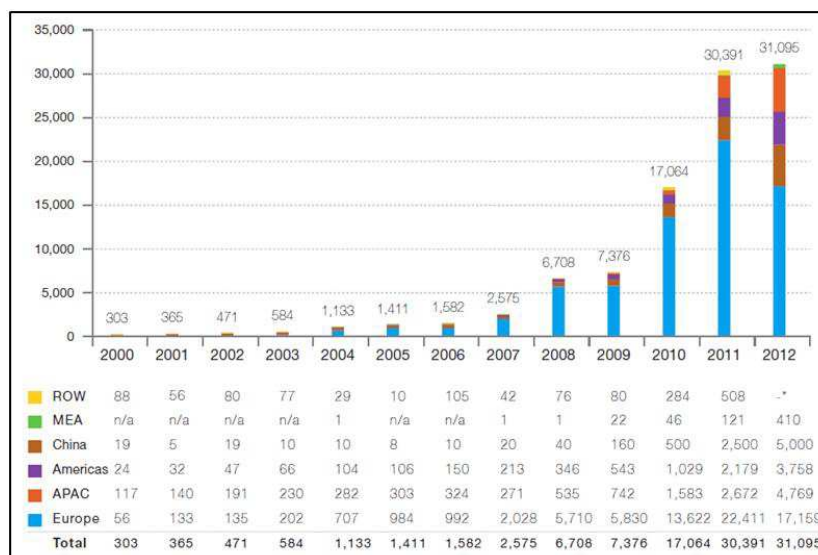


Figure 2 : évolution des installations PV globales annuelle (en GW) de 2000 à 2012. ROW signifie « rest of the world » (reste du monde), MEA « Middle East and Africa » (Moyen-Orient et Afrique), APAC « Asia PACific » (Asie Pacifique).

On remarque que l'Europe compte à elle seule plus de 50 % des nouvelles installations PV dans le monde, et ce depuis 10 ans. L'Allemagne fait figure d'élève modèle avec environ

20 % des installations PV mondiales, suivi de près par l'Italie. Il semble au contraire que la France et l'Espagne soit en dessous de leur réel potentiel.

L'année 2012 a été significative, on constate d'une part un ralentissement général de l'implantation de nouvelles installations PV ; contre coup de la crise de 2008 qui continue de secouer l'économie mondiale. D'autre part, on voit que l'Europe, bien que toujours en tête, semble s'essouffler au profit de pays comme la chine ou les Etats-Unis. Ceci s'explique simplement par le fait que le marché PV européen, loin d'être saturé, arrive cependant à maturation tandis que le potentiel de développement dans les pays émergents les plus puissants (la chine en tête) commence seulement à être exploité.

En parallèle, les efforts concertés des instituts de recherche spécialisés et des industriels du PV contribuent à réduire toujours plus le prix du KWh PV. Cette baisse passant par la réduction du prix de revient des systèmes PV, mais aussi par l'amélioration de la technologie et donc du rendement énergétique de ces dispositifs.

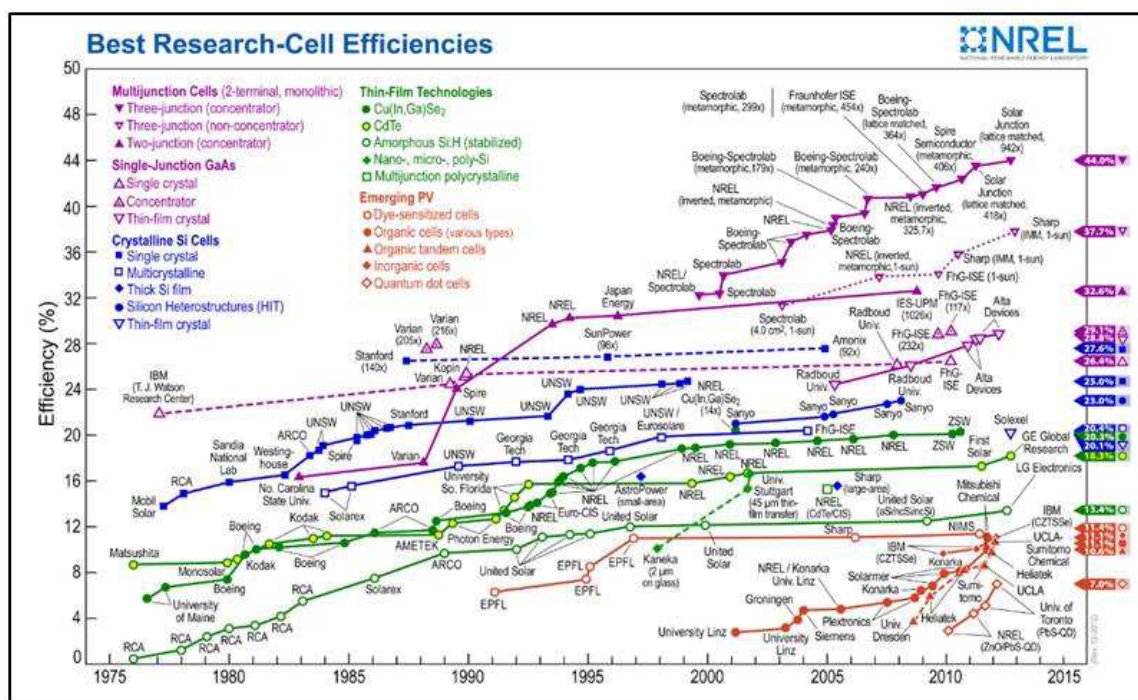


Figure 3 : évolution de l'efficacité des cellules solaires sur les 40 années passées.

Récemment, à l'occasion d'une conférence internationale sur le PV (EUPVSEC 2013), l'institut Fraunhofer ISE a annoncé l'obtention d'un nouveau record d'efficacité culminant à 44,7 % pour une cellule multijonction III-V à concentrateurs.

Il existe un large éventail de technologies PV, elles ne seront pas détaillées dans ce rapport mais sont très bien documentées par ailleurs [2–4]. Globalement elles sont classées en trois catégories selon leur prix de revient et leur efficacité.

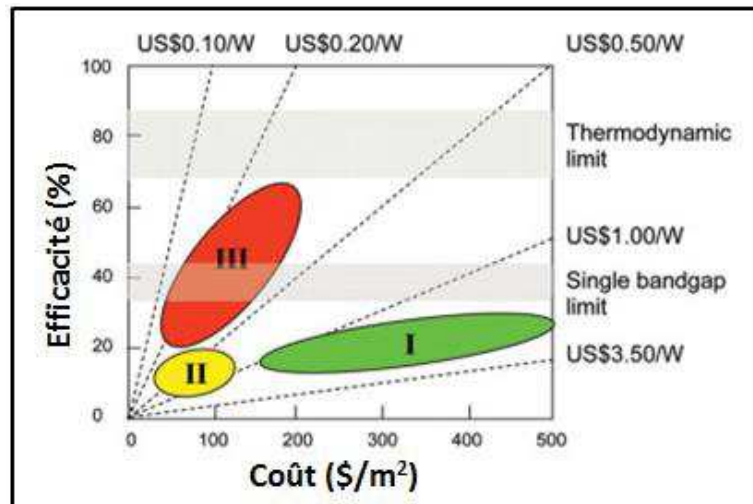


Figure 4 : diagramme efficacité/prix des cellules solaires de différentes générations.

La première génération de cellules correspond à des rendements corrects (entre 15 % et 25 %) pour un prix de revient relativement élevé (entre 200 \$ et 500 \$ le mètre carré) ; elle est symbolisée par la technologie silicium massif monocristallin. La seconde génération se réfère à des cellules moins onéreuses (dites « low-cost ») mais dont le rendement est inférieur à celles de la première génération (<20 %) ; les cellules solaires organiques en sont le meilleur exemple. Enfin les cellules solaires de troisième génération, principalement à l'étude pour le moment, visent des rendements très supérieurs à ceux des précédentes générations, tout en conservant un coût de revient le plus faible possible. Pour ce faire, il est nécessaire de dépasser la limite dite de Shockley-Queisser [5] inhérente aux cellules mono-gap (31 %) et imputée aux phénomènes de thermalisation.

La piste étudiée au cours de ce travail de thèse s'inscrit dans la dynamique de la troisième génération de systèmes PV. Elle sera détaillée un peu plus loin, mais en premier lieu il convient de rappeler les principes de bases de l'effet photovoltaïque, ainsi que les phénomènes majeurs de pertes associés à ces systèmes.

1.1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

La transformation de l'énergie solaire en énergie électrique par effet photovoltaïque repose sur la succession des trois processus suivants :

- (1) L'absorption des photons (création des paires électron-trou) par le matériau actif de la cellule solaire. Ce dernier doit donc présenter deux niveaux d'énergies ce qui explique l'intérêt des semiconducteurs dans l'industrie photovoltaïque.
- (2) La séparation des charges photogénérées (excitons). Elle nécessite l'application d'un champ électrique permettant la dissociation de l'électron et du trou. Ce champ peut être obtenu de différente manière, soit par le biais d'une hétérojonction ou d'une diode Schottky, mais plus généralement via la création d'une jonction pn. Nous nous intéresserons plus particulièrement à cette dernière.
- (3) La diffusion des porteurs jusqu'au niveau des contacts électriques où ils pourront être collectés. Pour cela, le matériau actif de la cellule doit être suffisamment conducteur pour autoriser le transport des charges. De plus, la nature des contacts entre les électrodes de collecte et le matériau actif doit être connue et maîtrisée.

Un schéma représentatif du principe de fonctionnement d'une jonction pn est proposé ci-dessous :

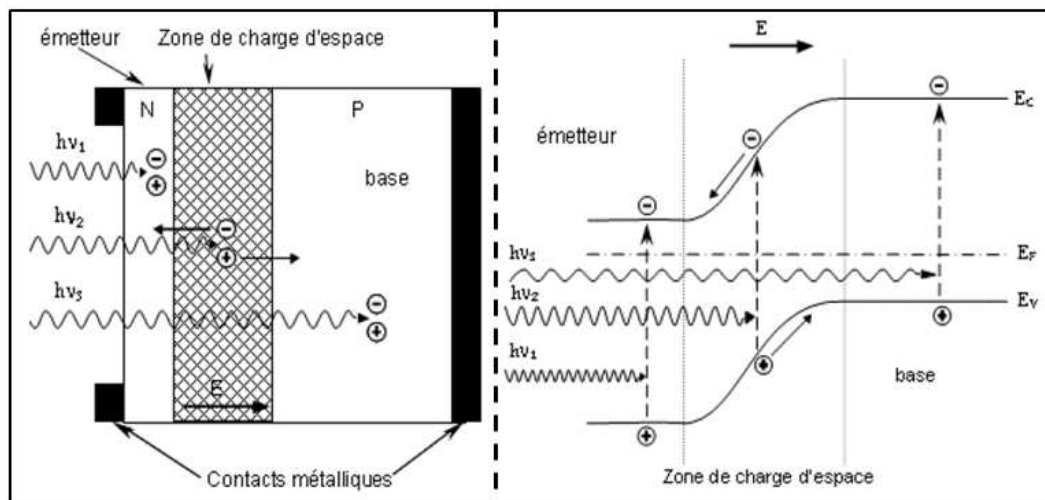


Figure 5 : schéma d'un dispositif photovoltaïque constitué d'une jonction PN (à gauche), et structure de bandes associée (à droite). Tirée de [6].

La jonction pn est l'élément principal d'un dispositif photovoltaïque. Elle est constituée d'une couche de matériaux actif dopée type n (i.e. présentant un excès d'électrons), et d'une

couche dopée type n (i.e. présentant un excès de trous). Par analogie avec la microélectronique la zone n est souvent appelée émetteur, tandis que la zone p est appelée base. Dans le cas du silicium, qui nous intéresse plus particulièrement, on utilise communément du bore pour le dopage p et du phosphore pour le dopage n.

La mise en contact de ces deux couches entraîne l'apparition d'un courant de diffusion dû à la différence entre les niveaux de Fermi des deux couches dopées à l'inverse. En conséquence, les porteurs majoritaires (électrons dans la zone n, trous dans la zone p) vont migrer vers la zone où ils sont minoritaires (zone p pour les électrons, zone n pour les trous) et se recombiner avec leur alter-ego. De part et d'autre de l'interface pn, des charges fixes non compensées, provenant des impuretés dopantes ionisées, apparaissent et forment petit à petit une zone appelée « zone de charge d'espace » (ZCE). La ZCE, ou encore zone de déplétion, possède une largeur qui dépend principalement de la concentration en dopants et de leur mobilité dans le matériau considéré. Par ailleurs, elle s'étend préférentiellement dans la zone la moins dopée et dont les porteurs ont la mobilité la plus faible. Dans une jonction pn de silicium par exemple, la ZCE fait quelques centaines de nanomètres et s'étend plus en profondeur dans la zone type p. A l'intérieure de la ZCE les charges fixes contribuent à l'établissement d'un champ électrique qui s'oppose à la diffusion des porteurs. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la force électrique compense la force motrice de diffusion. Dans le même temps, les niveaux de Fermi des deux couches s'égalisent ce qui se traduit par une courbure des bandes à l'interface.

Lorsque la jonction est placée sous illumination, on distingue deux contributions au photocourant global. Le photocourant de diffusion qui provient des excitons qui sont créés à l'extérieur de la ZCE, et le photocourant de génération qui fait référence au courant induit par la collecte des porteurs générés à l'intérieur de la ZCE.

Tous les paramètres permettant d'adresser le comportement et l'efficacité d'une cellule solaire peuvent être déterminées grâce à la courbe courant-tension $I(V)$, caractéristique du dispositif PV considéré.

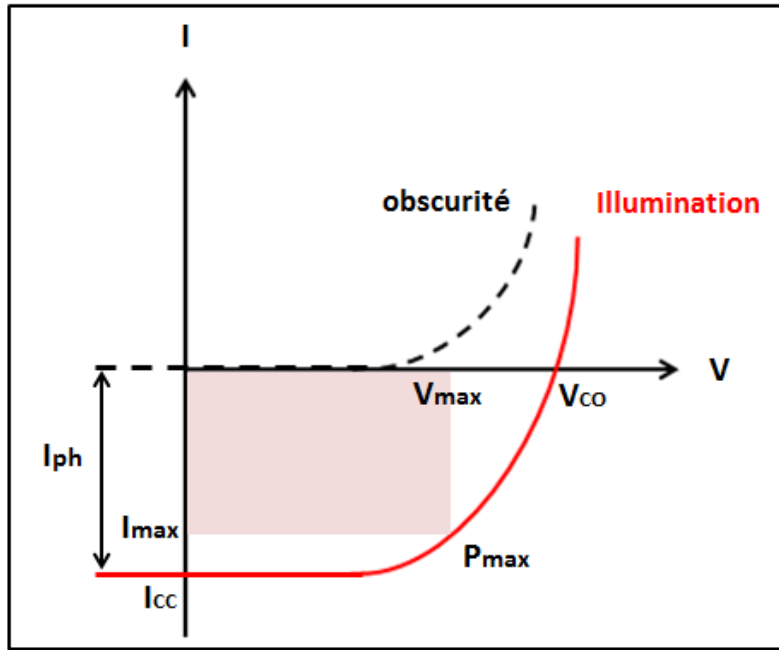


Figure 6 : schéma de la caractéristique $I(V)$ d'une cellule PV placée dans l'obscurité (en noir), et sous éclairage (en rouge). Les paramètres d'intérêts sont indiqués (I_{cc} , I_{max} , V_{co} , V_{max} , I_{ph} , P_{max}).

I_{max} et V_{max} correspondent respectivement au courant et à la tension lorsque le dispositif fonctionne à puissance maximale (P_{max}). V_{co} , la tension de circuit ouvert, correspond à la tension délivrée par le système pour $I=0$. De la même manière, on définit le courant de court-circuit I_{cc} lorsque $V=0$.

Le rendement d'une cellule PV s'écrit :

$$\eta = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{P_{inc} \cdot S}$$

Où P_{inc} représente la puissance lumineuse incidente sur la cellule par unité de surface, et S la surface utile de la cellule PV.

On peut aussi définir le facteur de forme (FF) qui rend compte de l'écart à l'idéalité du système.

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{co} \cdot I_{cc}}$$

Soit, en remplaçant dans l'expression précédente :

$$\eta = FF \frac{V_{co} \cdot I_{cc}}{P_{inc} \cdot S}$$

Afin d'appréhender la pertinence des pistes envisagées pour la réalisation de cellules solaires plus performantes, dites de troisième génération, il est essentiel de connaître les mécanismes à l'origine de la limitation du rendement PV.

1.2. Phénomènes de pertes et limitation du rendement PV

Au-delà des limitations d'ordre thermodynamique, les systèmes photovoltaïques sont le siège de différents types de pertes. Celles-ci sont récapitulées sur la figure suivante.

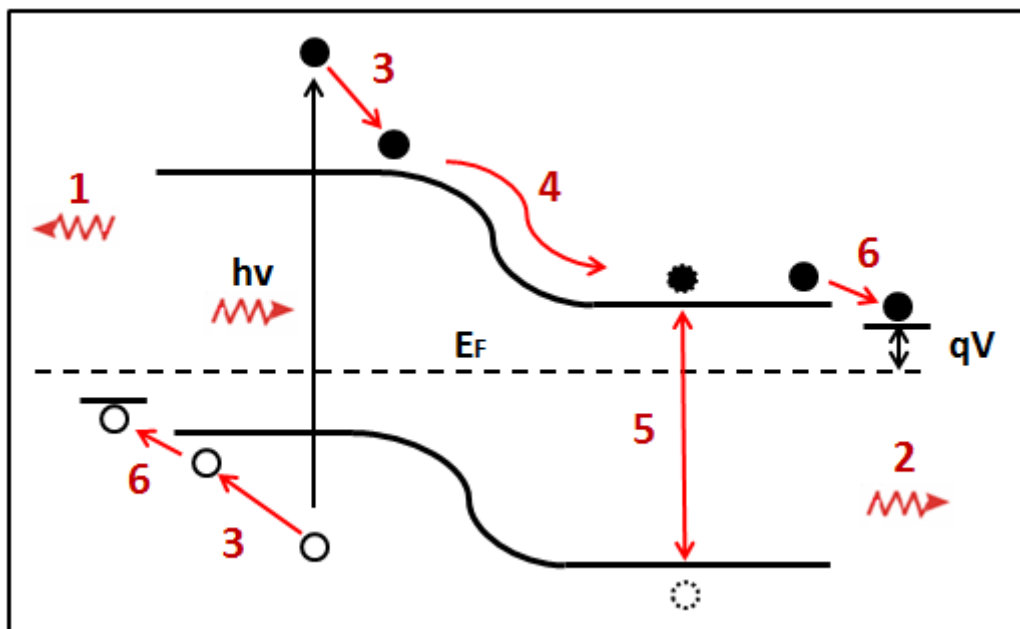


Figure 7 : schéma de la structure de bandes d'une jonction pn, et mécanismes de pertes associés (de 1 à 6).

Le schéma de la structure de bandes dans une jonction pn permet est particulièrement adapté pour la description des mécanismes de pertes.

- (1) La réflexion des photons par la surface de la cellule est un phénomène classique. Beaucoup de travaux ont portés sur la réduction de ce type pertes, soit en déterminant l'inclinaison optimale de la cellule en fonction de l'éclairement dans une région donnée, soit par texturation de la surface de la cellule [7]

- (2) La transmission des photons intervient lorsque ceux-ci ont une énergie inférieure au gap du matériau actif constitutif de la cellule. Les pertes occasionnées dépendent donc de la nature du matériau utilisé. Ainsi, les cellules à faibles gap souffrent moins de la transmission des photons que les cellules à grands gap.
- (3) La thermalisation des porteurs a lieu lorsque des photons d'énergie supérieure au gap sont absorbés. L'électron et le trou se désexcitent en bord de bandes (respectivement de conduction et de valence) et l'excédent d'énergie ($h\nu - E_{\text{gap}}$) est évacué sous forme de chaleur.
- (4) La courbure des bandes à l'interface pn de la jonction engendre une diminution de l'énergie des porteurs de charges avant que ceux-ci ne puissent être collectés. On peut difficilement jouer sur ce mécanisme de pertes puisqu'il est inhérent à la conception d'une jonction pn.
- (5) La recombinaison de l'électron et du trou sera discuté plus en détail dans la suite de ce chapitre. De manière générale, on distingue les phénomènes de recombinaisons radiatifs (comme la PL) des recombinaisons non-radiatives (Auger, défauts,...). Les pertes associées à ce mécanisme peuvent être diminuées en contrôlant précisément le niveau de pureté du matériau (en particulier lors du dopage), ainsi que l'épaisseur relative des couches p et n (et donc les caractéristiques de la ZCE).
- (6) Enfin, un dernier mécanisme de perte a lieu lors de la collecte des porteurs au niveau des contacts électriques. Celui-ci provient de la différence d'énergie entre le niveau de Fermi des contacts et la bande conduction (collecte des électrons) ou la bande de valence (collecte des trous).

Parmi tous ces mécanismes, la thermalisation des porteurs est sans doute le plus limitant puisqu'il compte à lui seul environ 30 % des pertes totales dans les systèmes photovoltaïque. De fait, les nouvelles pistes technologiques étudiées pour les cellules solaires de troisième génération visent particulièrement à réduire ce type de pertes (Cellules à porteurs chauds, « Up » et « Down » conversion, cellule tandem,...). L'ensemble de ces nouveaux concepts ne sera pas présenté ici mais est bien documenté dans la littérature [8,9]. En revanche, nous nous focaliserons sur la piste suivie au cours de cette thèse, à savoir les cellules tandem tout silicium.

1.3. Les structures tandem tout silicium : état de l'art

Une structure tandem correspond à la superposition de deux jonctions pn de gap différents. La cellule à grand gap est placée au-dessus et permet l'absorption des photons les plus énergétiques, tandis que la cellule à petit gap est placée en dessous et récupère les photons transmis par la cellule supérieure. De fait, la conversion du système est optimisée ce qui permet de réduire les pertes par thermalisations.

Actuellement, les structures tandem à base de silicium sont constituées par la superposition d'une cellule en silicium amorphe hydrogéné (dont l'énergie de la bande interdite peut aller jusqu'à 1,7 eV) sur une cellule en silicium microcristallin (dont le gap est d'environ 1,1 eV). Le rendement de ce type de système est toutefois limité (moins de 12 % [4]), et ce principalement à cause de la couche amorphe. Celle-ci souffre d'une diminution de sa conductivité sous éclairage, attribuée à l'instabilité et à la réorganisation des liaisons Si-H (effet Staebler-Wronsky [10]).

Aussi le concept développé par l'équipe de Green a-t-il pour objectif de se soustraire de cet effet néfaste, imputable à l'amorphe, en remplaçant la cellule supérieure par une jonction pn dont l'absorbeur est constitué de nanocristaux de silicium de diamètre inférieur à 10 nm. La cristallinité des nanoparticules de silicium (np-Si) garantissant à la fois la stabilité du système dans le temps, mais aussi le contrôle du gap du silicium (grâce au confinement quantique) et donc l'efficacité globale de ce système [11].

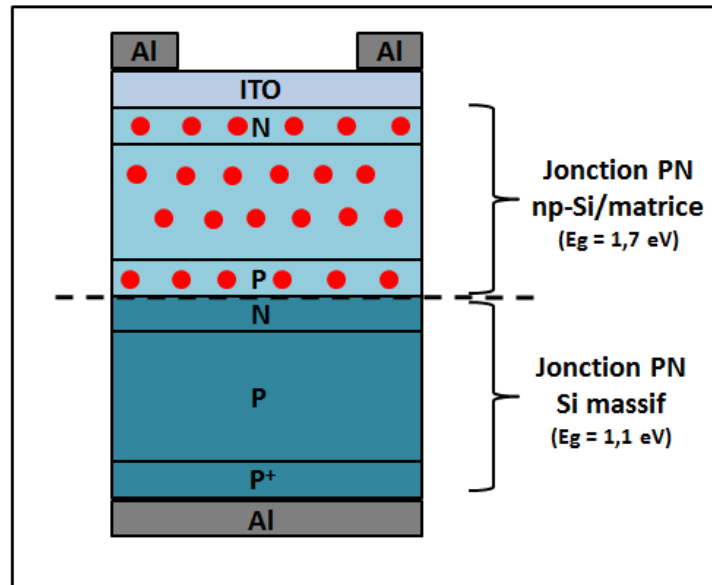


Figure 8 : représentation d'une cellule tandem tout silicium. La cellule supérieure est constituée de np-Si dans une matrice diélectrique (SiO_2 , SiC , Si_3N_4), la cellule inférieure est une jonction pn classique en silicium.

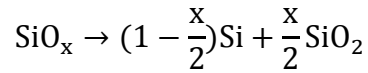
Par leur méthode d'élaboration (détaillée au paragraphe suivant), les auteurs rapportent l'obtention d'un réseau périodique de np-Si au sein de la matrice, ce qui a pour effet d'améliorer l'absorption des photons [12]. La silice fait office de barrière permettant d'éviter le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques des np-Si ; ce qui résulterait en la perte du confinement.

1.4. Une technique de référence pour l'élaboration de couches minces nanocomposites à base de np-Si

Après la découverte de la photoluminescence du silicium poreux par Canham en 1990 [13], beaucoup de travaux ont porté sur le contrôle de la taille et de la surface des np-Si. En effet, l'étude des propriétés optiques des np-Si libres s'est révélée délicate à cause de l'instabilité de leur surface en environnement oxygéné. En conséquence, l'élaboration de couches minces de SiO_2 contenant les nanoparticules de silicium est apparue comme une solution efficace afin d'analyser rigoureusement leurs propriétés. Par ailleurs, ce type de couches nanocomposites a permis d'envisager d'autres applications : c'est le cas des structures tandem tout silicium pour le PV de 3^{ème} génération.

Quelle que soit la technique utilisée le principe est toujours le même, il s'agit de synthétiser une couche de silice non stœchiométrique (de type SiO_x , où $x < 2$) et de faire précipiter l'excès

de Si pour former les nanocristaux de silicium (nc-Si) par un recuit haute température [14]. Au niveau microscopique, ce mécanisme de séparation de phases peut être décrit par la réaction suivante [15] :



Les moyens d'obtention de couches minces sous stœchiométriques SiO_x sont nombreux :

- (1) L'implantation d'ions Si^+ au sein d'une couche de silice thermique. Pour ce faire les ions sont accélérés à des énergies comprises entre 25 et 500 keV à des fluences allant de 10^{16} à 10^{18} ions.cm⁻² [16,17] en fonction de la densité et de la taille des particules désirées. La distribution en taille des np-Si par ce procédé est à la fois dépendante des paramètres de synthèse (énergie et fluence des ions), et des conditions de recuit (durée et température), mais reste cependant difficile à contrôler [18].
- (2) L'évaporation d'une poudre commerciale de SiO sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-4} mbar. C'est la technique originale employée par l'équipe de Zacharias pour réaliser des systèmes constituées par l'alternance de couches SiO/SiO₂ [19]. Dans cette étude, les auteurs mettent en évidence l'influence de la température sur le phénomène de séparation de phases conduisant à l'obtention de nanocristaux de silicium entourés de silice. Ce phénomène commence à basse température (environ 100°C) mais n'entraîne la cristallisation des clusters amorphes de silicium qu'à une température supérieure à 900°C. Par cette technique, la taille des np-Si est très bien contrôlée puisqu'elle dépend uniquement de l'épaisseur des couches de SiO déposées entre chaque couche de silice. En revanche, pour la même raison, la densité volumique de particules dans la couche globale est limitée. La figure suivante présente la morphologie des couches alternées obtenues via cette méthode.

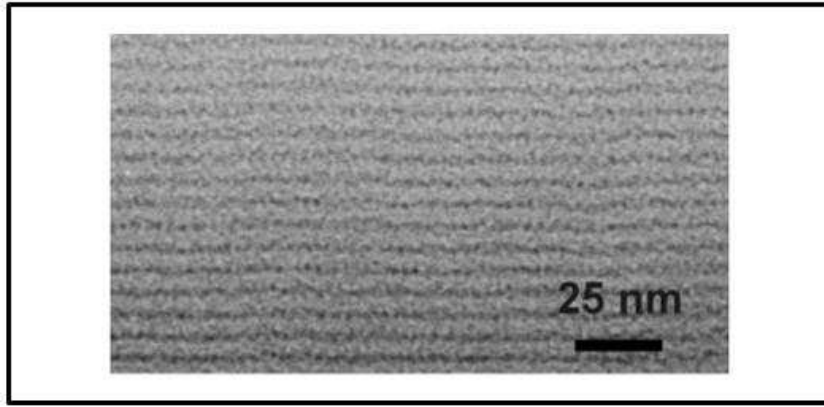


Figure 9 : image MET d'une couche alternée de (nc-Si dans SiO_2)/ SiO_2 . Tirée de [19]. Les nc-Si apparaissent en contraste foncée tandis que les couches de silice sont claires.

- (3) Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour plasma enhanced chemical vapor deposition en anglais) consiste en l'ionisation de gaz précurseur par décharge électrique entre 2 électrodes. Pour la synthèse des couches SiO_x , les précurseurs utilisés sont généralement SiH_4 et N_2O . Les dépôts sont typiquement effectués à des pressions allant de 10^{-1} Torr à 10^1 Torr, et à des températures relativement faibles (entre 100°C et 400°C) [20].
- (4) L'équipe de M.A. Green utilise la pulvérisation cathodique RF réactive pour synthétiser ces couches SiO_x à partir d'une cible de silice [21]. Pour cela, ils utilisent un plasma réactif généré à partir d'un mélange d'argon et d'hydrogène permettant la réduction de l'oxygène, et donc l'obtention d'une couche sous-stœchiométrique. Leurs travaux nous intéressent tout particulièrement puisqu'ils font figure de référence dans le domaine des cellules solaires nouvelles génération. Ici encore, les films minces sont structurés sous forme de multicouches grâce au dépôt alterné d'une couche de silice stœchiométrique (plasma non-réactif d'argon uniquement), et d'une couche SiO_x (plasma réactif par ajout d'hydrogène). La taille des nanocristaux de silicium dépend principalement de l'épaisseur de la couche SiO_x déposée, mais aussi de l'écart à la stœchiométrie (contrôlée via la teneur en hydrogène dans le plasma) et des conditions de recuit. Les résultats obtenus par cette équipe sont très prometteurs pour la 3^{ème} génération de cellules photovoltaïques. Néanmoins la faible densité volumique de nc-Si dans les films, imputable à cette méthode de dépôt par alternance, limite à la fois la conductivité et l'absorption des couches.

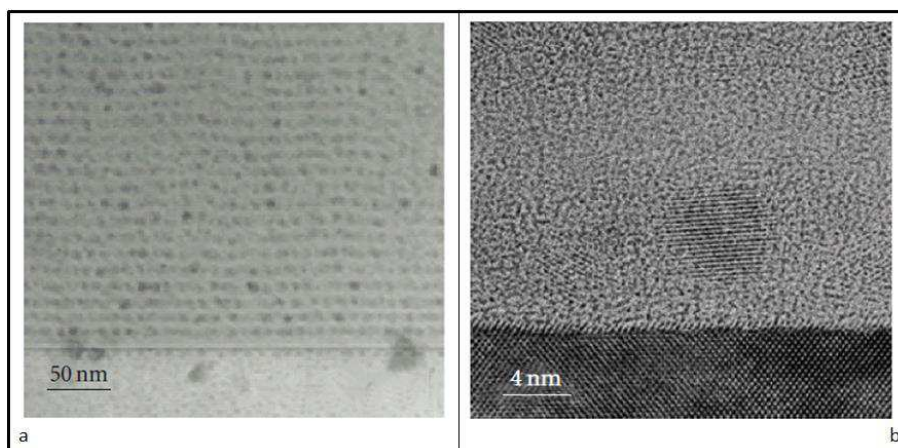


Figure 10 : cliché MET d'un système multicouche (nc-Si dans SiO₂)/SiO₂ (a) à faible grossissement, (b) à fort grossissement. [21]

Pour conclure, nous venons de voir que la méthode de séparation de phase par recuit haute température, à partir d'une couche de SiO_x, est bien adaptée à l'élaboration de films nanocomposites de nc-Si dans une matrice de silice. Nous avons présenté les différentes voies d'obtention de ces couches, et il est clair que les structures multicouches ((2) et (4)) présentent de sérieux avantages. D'une part, un contrôle très précis de la taille des cristaux de silicium est possible, et d'autre part la répartition de ces derniers est extrêmement uniforme dans tout le volume de la couche. Enfin, signalons que même si les films contiennent des nanoparticules, le procédé reste « safe by design ». Ce dernier point est important dans le contexte actuel des débats citoyens sur la place des nanotechnologies dans la société et leur acceptation par le grand public.

Cette méthode souffre néanmoins de trois inconvénients majeurs. Tout d'abord, nous l'avons déjà mentionné, la structuration multicouche limite la densité de particules ce qui est dommageable pour l'application photovoltaïque puisque ce sont ces particules qui permettent l'absorption des photons, mais aussi le transport des charges. Ensuite, cette technique se fait en plusieurs étapes dont une étape de recuit haute température qui limite le choix des substrats. Enfin, la nature chimique de la matrice et des nanoparticules sont intrinsèquement liées puisque ces dernières proviennent de la précipitation des atomes de la matrice.

Aussi, l'un des objectifs majeurs de ce travail de thèse est-il de développer un dispositif permettant de se soustraire à ces inconvénients.

2. Le silicium

Le silicium est le 2^{ème} élément le plus abondant sur terre, principalement couplé à l'oxygène (quartz, cristobalite...). Il représente environ 25 %m de la croûte terrestre, il n'existe, cependant pas à l'état pur.

Historiquement, la première utilisation d'un composé à base de silicium remonte à environ 4500 ans, il s'agit de la silice, qui déjà à cette époque était le principal constituant des verres. Pendant très longtemps la silice fut considérée comme un élément à part entière, et c'est seulement en 1823 que le silicium fut isolé pour la 1^{ère} fois par Jöns Jacob Berzelius. Sa forme cristalline fut ensuite obtenue par Henri Sainte-Claire Deville en 1854.

2.1. Propriétés fondamentales du cristal de silicium

Le silicium est un élément de la colonne IV de la table périodique, ce qui fait de lui un élément tétravalent. Il présente une unique phase cristalline de structure cubique diamant. Sa maille élémentaire est donc constituée de deux mailles cubiques à faces centrées (cfc) imbriquées l'une dans l'autre (figure 11). De fait, dans le réseau cristallin du silicium, chaque atome possède quatre plus proches voisins occupant les sommets d'un tétraèdre et distants de $d=2,35 \text{ \AA}$. Les liaisons covalentes, de type sp^3 , forment entre elles un angle $\theta=109^\circ 28'$.

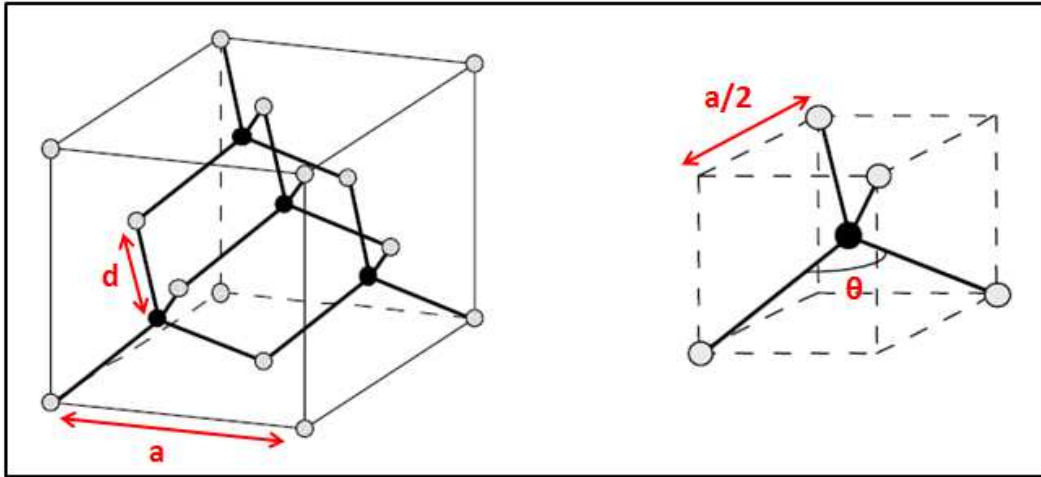


Figure 11 : (à gauche) représentation schématique de la maille diamant du silicium. Les atomes de silicium sont représentés par des sphères et les liaisons covalentes entre plus proches voisins sont apparentes. Les atomes en gris forment le premier réseau cfc, tandis que les atomes en noirs constituent une partie du second réseau cfc décalé d'un quart de la diagonale du cube. La distance interatomique (d) vaut 2.35 \AA , le paramètre (a) de maille vaut $5,43 \text{ \AA}$. (à droite) Le tétraèdre formé par un atome de silicium et ses quatre plus proches voisins avec $\theta=109^{\circ}28'$. Modifiée à partir de [22].

De la construction de la maille élémentaire du cristal de Si dans le réseau direct découle la détermination de la première zone de Brillouin (équivalente à la maille élémentaire mais dans le réseau réciproque).

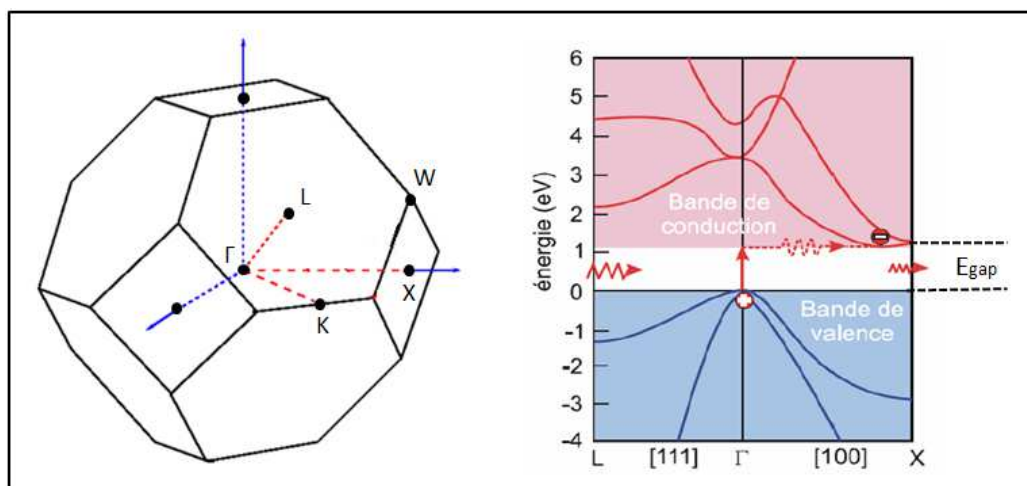


Figure 12 : première zone de Brillouin. Les points particuliers de haute symétrie sont représentés (à gauche). Schéma d'une partie de la structure de bande du silicium cristallin (à droite). La différence entre le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) donne l'énergie de la bande interdite notée E_{gap} sur la figure. La possible promotion d'un électron de la BV vers la BC est indiquée.

Il est important de noter que la structure de bande du Si est déduite de la première zone de Brillouin. En effet, le point Γ est pris comme origine du diagramme et l'axe des abscisses représente le vecteur d'onde parcourant les arêtes de la maille irréductible de Brillouin.

La connaissance de la structure de bande d'un semi-conducteur est essentielle puisqu'elle donne à la fois l'énergie de la bande interdite (1,17 eV à 0 K et 1,12 eV à température ambiante pour le silicium), mais renseigne aussi sur le caractère direct ou indirect de cette dernière. Dans le cas du silicium, la promotion d'un électron ne peut se faire à vecteur d'onde constant ce qui signifie que le silicium est un semi-conducteur à gap indirect. On remarque effectivement que les extrema de sa bande de valence et de conduction ne sont pas situés à la même valeur du vecteur d'onde k . En conséquence, la loi de conservation du moment impose la participation d'une troisième particule lors de la formation (ou de la recombinaison) du couple électron-trou (appelé exciton). C'est la raison pour laquelle la durée de vie des porteurs peut être très élevée dans le silicium cristallin massif (pour information, la durée de vie des porteurs dans le Si monocristallin est de l'ordre de la milliseconde alors qu'elle n'est que de quelques nanosecondes dans les matériaux à gap direct). De fait, les phénomènes de recombinaison non-radiatifs (exemple : défaut, Auger...), qui eux sont très rapides, sont privilégiés par rapport à la recombinaison radiative de l'électron et du trou (photoluminescence). On comprend alors pourquoi le Si est un mauvais émetteur et n'est donc pas utilisé en tant que matériaux actif pour la photonique.

2.2. Propriétés structurales

En fonction des conditions d'élaboration et des applications visées, le silicium peut se présenter sous différentes formes. On distingue en effet trois grands types de silicium : le silicium monocristallin (mono-Si), le silicium polycristallin (poly-Si), et le silicium amorphe (a-Si).

2.2.1. Le silicium monocristallin

Généralement obtenu sous forme de lingot à partir de l'une des deux méthodes les plus utilisées : le tirage Czochralsky, et la Fusion de Zone, le mono-Si est la meilleure illustration de ce que nous avons présenté dans le paragraphe précédent. Il est en effet considéré comme un cristal unique, infiniment grand, formé par la répétition de la maille élémentaire

dans les trois directions de l'espace. Les propriétés optiques et électroniques du mono-Si seront présentées un peu plus loin, et comparées avec celles des autres formes de silicium.

2.2.2. Le silicium amorphe

Comme son nom l'indique le a-Si est caractérisé par une structure atomique désordonnée. Le réseau amorphe ne possède pas d'ordre à grande distance mais seulement un ordre courte-distance dû, principalement, à sa valence. Ainsi, il n'existe pas dans le a-Si une longueur de liaison interatomique unique, mais plutôt une multitude répartie sur une large distribution (c'est aussi le cas de l'angle formé par deux liaisons Si-Si) ; notons néanmoins que la distance interatomique moyenne est conservée. Ces distorsions du réseau conduisent éventuellement à l'apparition de liaisons pendantes.

La modélisation de la structure du a-Si est rendue possible en considérant un arrangement aléatoire de motifs ordonnés (un ou quelques tétraèdres de silicium) [23]. Celle-ci révèle une bande interdite plus large que celle du silicium (de 1,4 eV à 1,7 eV en fonction des conditions d'élaboration) ainsi qu'une probabilité de transitions directes accrue. Par ailleurs, des niveaux localisés apparaissent dans la bande interdite. Les uns, proches des queues de bandes, sont dus au désordre des liaisons interatomiques (taille, angle) tandis que les autres, situés vers le milieu de la bande, résultent des liaisons pendantes. Ces derniers, qualifiés d'états profonds, sont amphotères ce qui signifie qu'ils peuvent agir à la fois en tant que niveau donneur ou accepteur. On comprend aisément que cette structure désordonnée et riche en défaut soit néfaste aux phénomènes de transport électronique (conductivité) et que le dopage du a-Si soit extrêmement délicat à obtenir.

Afin de remédier à ce problème on procède généralement à un traitement d'hydrogénation afin de passiver les liaisons pendantes. Le plus souvent il est réalisé par ajout d'hydrogène dans le plasma. Ceci entraîne une réduction significative des états profonds, lieux de pièges pour les porteurs, qui confèrent au silicium amorphe hydrogéné (noté a-Si :H) des meilleures propriétés électriques que le a-Si ainsi que la capacité à être dopé.

Notons toutefois que ces liaisons hydrogènes sont métastables ce qui conduit en particulier à une dégradation de la structure (et donc des propriétés électriques) sous éclaircissement : c'est l'effet Staebler Wronski [10], que nous avons déjà mentionné.

2.2.3. Le silicium polycristallin

La structure du poly-Si est en quelque sorte à mi-chemin entre celle du mono-Si et celle du a-Si. En effet, celui-ci est constitué de grains cristallins, dont la taille dépend essentiellement des conditions de synthèse, reliés les uns aux autres par des zones désordonnées appelées « joints de grains ». Tout comme l'amorphe auquel ils s'apparentent, ces derniers sont naturellement le siège de nombreux défauts, dont des liaisons pendantes, qui peuvent être à l'origine d'une ségrégation privilégiée des impuretés, et en particulier des dopants.

La structure de bandes du poly-Si est comparable à celle du mono-Si en ce sens que l'énergie de leur gap, résultant majoritairement des domaines cristallins, est identique (1,12 eV à 300 K). Elle présente cependant des états localisés comme c'est le cas dans le a-Si. La densité de ces états (dépendantes de la proportion de zones amorphes, et donc de la taille de grain) reste bien inférieure à celle du a-Si, ce qui rend son utilisation possible dans des dispositifs hautes performances.

2.2.4. Comparaison des propriétés optoélectroniques

Comme nous venons de le voir, le diagramme de bandes du silicium est fortement dépendant de sa structure microscopique. Il en découle d'importantes variations au niveau des propriétés optoélectroniques selon que le silicium est monocristallin, amorphe, ou encore polycristallin.

La figure suivante présente le coefficient d'absorption du silicium en fonction de sa structure

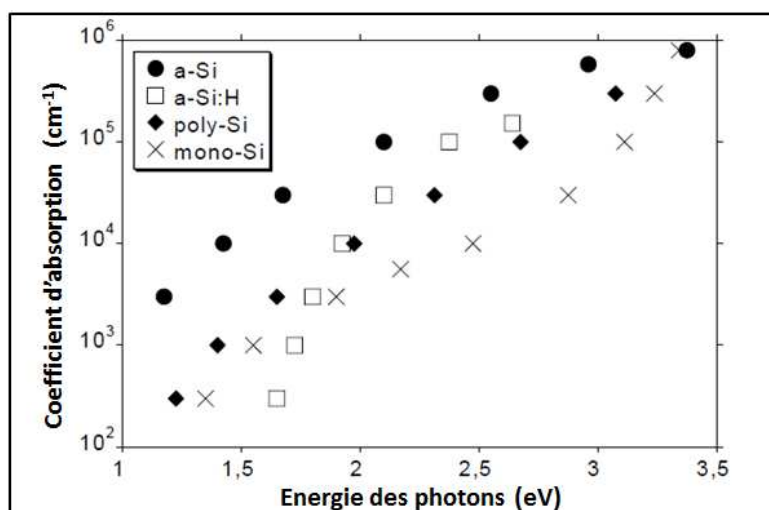


Figure 13 : coefficient d'absorption dans la gamme UV-visible pour différents types de silicium. Tirée de [24]

La figure 13 montre que le a-Si est celui qui absorbe le plus efficacement les photons, et ce sur toute la gamme UV-visible. Vient ensuite le a-Si:H, le poly-Si, et enfin le mono-Si. Globalement, l'amorphe absorbe plus efficacement que le cristallin et ce pour deux raisons majeures : d'une part, nous l'avons vu, l'absence d'ordre dans l'amorphe favorise les transitions électroniques directes (plus efficaces que leurs homologues indirectes), et d'autre part les phénomènes de diffusion des photons sont plus importants dans une structure amorphe (augmentant ainsi le trajet des photons et donc leur probabilité d'absorption). Un autre point intéressant concerne le seuil d'absorption du silicium, c'est-à-dire l'énergie à laquelle le coefficient d'absorption croît fortement. Celui du mono-Si et du poly-Si, quasiment identique, est légèrement supérieur à 1 eV et provient de la largeur de leur bande interdite ; il en est de même pour le a-Si:H dont le seuil d'absorption correspond bien à son gap et vaut ici environ 1,6 eV. En revanche le seuil d'absorption du a-Si est moins net, et surtout trop faible, pour être corrélé à son gap; on parle alors d'absorption sous-gap). En fait, la densité d'états localisés dans le a-Si est telle que ces états peuvent interagir entre eux et former des pseudos bandes à l'intérieur même de la bande interdite. Celles-ci confèrent donc un pouvoir absorbant accru au a-Si par rapport aux autres types de silicium.

Afin d'améliorer et de moduler les propriétés électriques des semi-conducteurs, ceux-ci peuvent être dopés par l'incorporation d'impuretés de valences différentes. Ces dopants vont permettre d'introduire des porteurs de charges (électrons ou trous) dans le réseau du

silicium. De fait, la concentration en dopants doit être contrôlée précisément puisque l'influence de ces derniers sur les propriétés électriques est très significative.

Dans le mono-Si, la densité de défauts est si faible que la concentration en porteurs peut être quasiment égale à la concentration de dopants introduite, c'est-à-dire que tous les dopants s'incorporent de manière active au réseau du silicium et contribuent ainsi à libérer des porteurs de charges. Dans le poly-Si, l'ajout d'impuretés dopantes va permettre dans un premier temps de passiver les liaisons pendantes localisées au niveau des joints de grains. Ces dopants ne sont donc pas actifs, et il faut atteindre un certain seuil de concentration en dopants pour que ceux-ci puissent se substituer à un atome de Si et ainsi devenir actifs. Notons que ce seuil dépend principalement de la taille des grains ; plus ces derniers sont gros, plus la densité de joints de grains est faible (de même que la densité de défauts), et donc plus le seuil de concentration sera rapidement atteint.

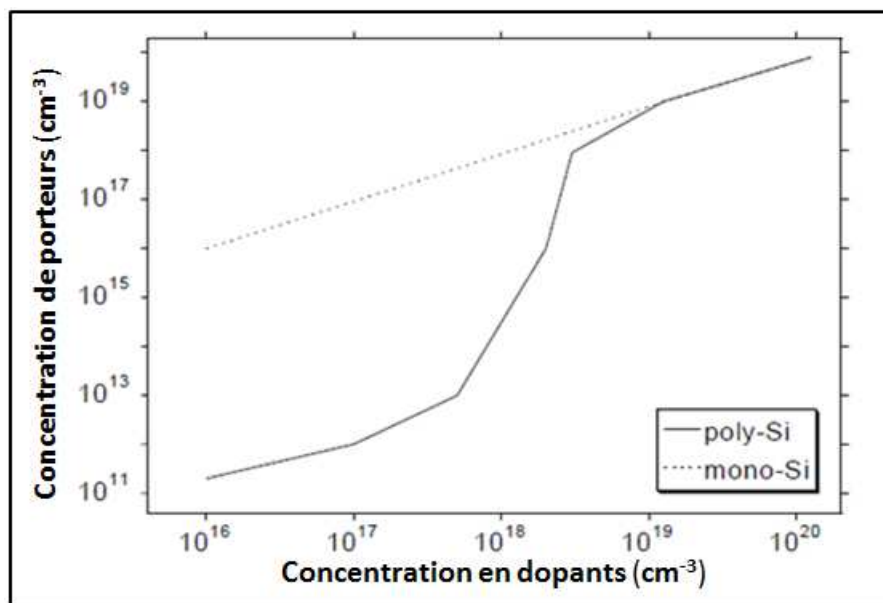


Figure 14 : évolution de la concentration en porteurs en fonction de la concentration en dopants, dans le mono-Si (en pointillés) et dans le poly-Si (trait plein). Dans cette étude la taille des grains est d'environ 20 nm [25].

L'évolution de la concentration en porteurs en fonction de la concentration en dopants dans le poly-Si a été étudiée en détail. Dès 1972, Cowher [26] proposa le modèle dit « de ségrégation des atomes dopants » dans lequel il suppose une diffusion privilégiée des impuretés dopantes au niveau des joints de grains, les rendant ainsi inactives

électriquement. Une fois tous les sites de ségrégations saturés, le dopage à proprement parler devient possible, la concentration de porteurs augmente brutalement pour converger vers celle du mono-Si (Sur la figure 14 on voit qu'à ces tailles de cristallites, la concentration en porteurs commence à augmenter de manière significative pour une concentration en dopants d'environ 10^{18} cm^{-3}).

Ce modèle ne permet cependant pas d'expliquer l'évolution de la mobilité de Hall des porteurs en fonction de la concentration en dopants. Notons que la mobilité des porteurs est une grandeur essentielle en électronique puisqu'elle est directement reliée à la conductivité (σ) par l'expression suivante :

$$\sigma = -ne\mu_n + pe\mu_p$$

Où n et p représente respectivement le nombre d'électrons et de trous, μ_n et μ_p leur mobilité dans le matériau considéré, et e la charge de l'électron.

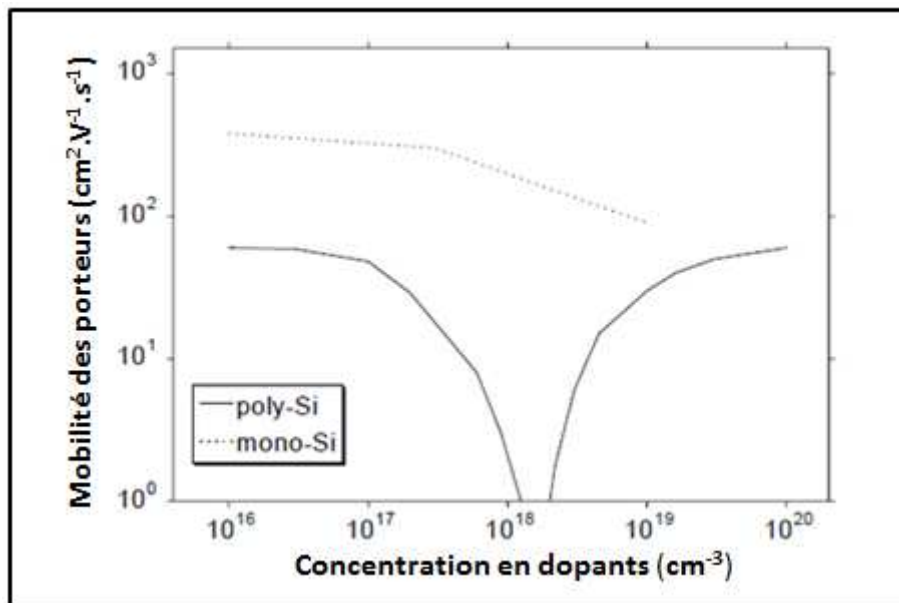


Figure 15 : évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la concentration en dopants, dans le mono-Si (en pointillés) et dans le poly-Si (trait plein). Tirée de [25].

Afin de rendre compte du comportement singulier de la mobilité des porteurs, et en particulier de l'effondrement de cette grandeur lorsque le seuil de concentration en dopants est atteint, Kamins [27] a, pour sa part, introduit le modèle dit « de piégeage des porteurs ». Il considère alors que la forte densité de défauts aux joints de grains qui entraîne le piégeage

des porteurs libres, crée de ce fait des barrières de potentiel qui s'opposent aux déplacements des porteurs non-piégés. Pour un niveau de dopage inférieur au seuil critique la majorité des porteurs sont piégés. Lorsque le taux de dopage augmente, de plus en plus de porteurs se retrouvent piégés, ainsi le nombre de porteurs libres ne croît que très peu tandis que la barrière de potentiel augmente fortement, provoquant ainsi une chute brutale de la mobilité de ces derniers. Cette barrière de potentiel est maximum lorsque la concentration en dopants atteint le seuil critique. Une fois ce seuil dépassé, la densité de pièges restants, très faible, ne permet plus de piéger efficacement les porteurs et ceux-ci deviennent enfin libres au sein des grains.

Ce raisonnement, qui a ensuite été formalisé par Seto [25] permet d'expliquer parfaitement les variations de la résistivité dans le silicium cristallin. La figure suivante présente ces variations.

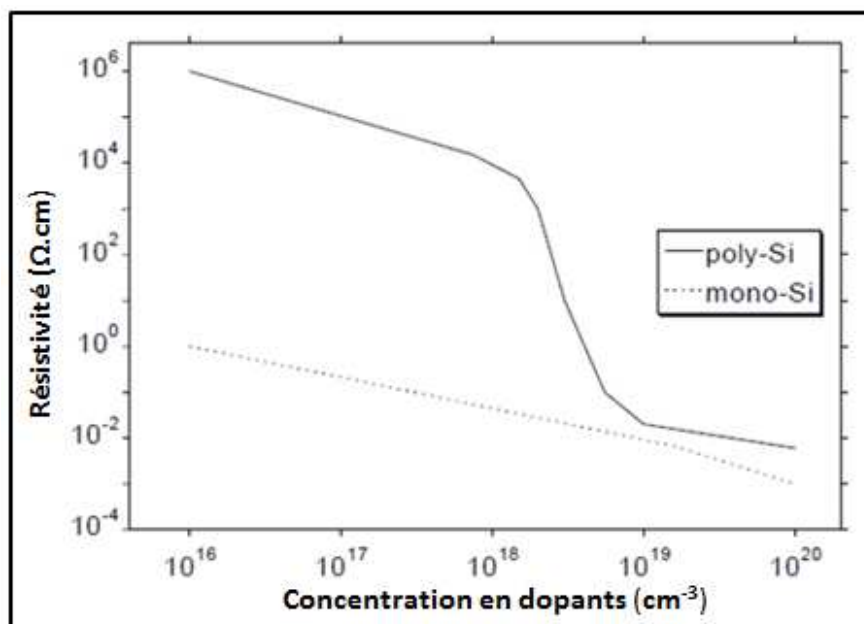


Figure 16 : évolution de la résistivité en fonction de la concentration en dopants, dans le mono-Si (en pointillés) et dans le poly-Si (trait plein). Tirée de [25].

Globalement, nous venons de voir que les propriétés optoélectroniques des différents types de silicium dépendent essentiellement de la proportion de zones amorphes par rapport aux domaines cristallins. Le désordre des structures amorphes résulte en une augmentation de l'absorption (niveaux sous gap, diffusion,...) du spectre lumineux, mais réduit la capacité de conduction du matériau.

Ces bases étant posées, nous allons nous intéresser à une forme particulière du silicium polycristallin : le silicium nanocristallin.

2.3. Nanostructuration du silicium et origine de la photoluminescence

En 1990 Canham a pu mettre en évidence l'apparition de PL dans un substrat de silicium après que ce dernier ait été attaqué de manière électrochimique dans une solution d'acide fluorhydrique (HF). Le modèle du confinement quantique a alors vu le jour. Bien que les propriétés de PL n'aient pas été directement étudiées dans ce travail de thèse, elles seront discutées ci-après afin de mettre en évidence l'effet de la nanostructuration du silicium sur ses propriétés intrinsèques.

2.3.1. Confinement quantique dans le silicium nanocristallin

Suivant les conditions d'élaboration, plusieurs formes de silicium nanométrique peuvent être obtenues. Elles sont classées principalement en fonction du nombre de dimensions à l'échelle nanométrique, et donc de la structure de confinement. Ainsi le p-Si, obtenu par voie électrochimique, correspond à une structure de confinement 2D. Les systèmes multicouches dont l'épaisseur des couches de silicium est nanométrique présentent une structure de confinement 1D, tandis que les nanoparticules, ou nanoclusters de silicium, dont les méthodes de synthèses seront détaillées peu après, exhibent un confinement tridimensionnel. Ce sont plus particulièrement ces dernières qui vont nous intéresser dans le cadre de ce travail.

Une nanoparticule peut être considérée comme une boîte quantique (quantum dot en anglais), dans laquelle une particule (un exciton par exemple) est piégée à l'intérieur d'un puits de potentiel infini. En conséquence, les niveaux d'énergie (E_n) permis associés à l'exciton s'écartent : c'est le phénomène de discrétisation.

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* d^2}$$

Où m^* est la masse effective de l'exciton et d le diamètre de la nanoparticule.

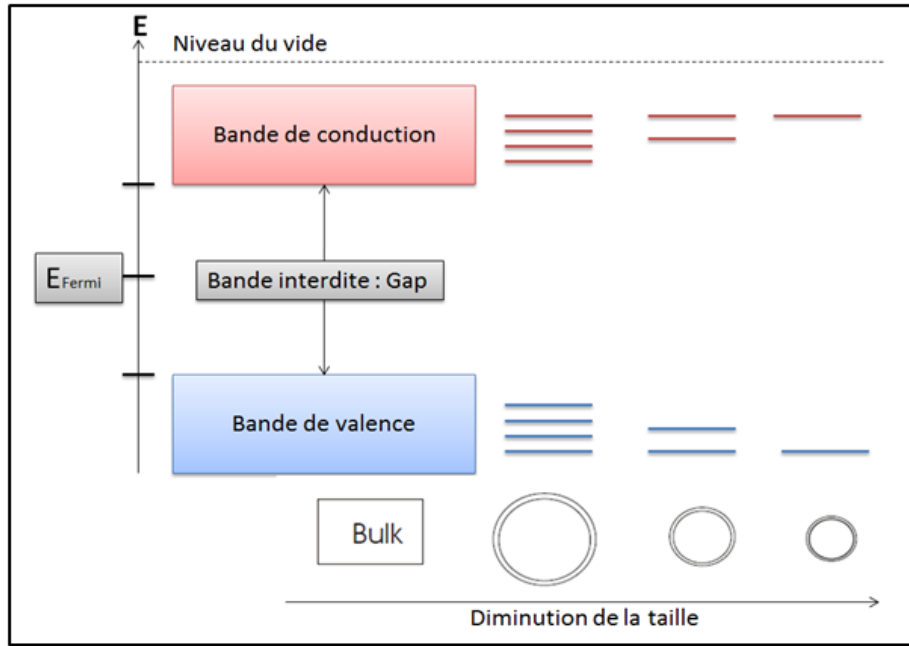


Figure 17 : modification de la structure de bandes en fonction de la taille du silicium.

L'espacement énergétique entre deux états permis dans une nanoparticule dépend majoritairement de deux paramètres : la taille de la nanoparticule (relié au nombre de mailles et donc au nombre de vecteurs d'ondes k permis), et la densité d'états dans le matériau massif correspondant [28].

De plus, étant donné que l'électron et le trou (constitutifs de l'exciton) se retrouvent confinés dans la nanoparticule, une autre composante énergétique, découlant de l'interaction due à leur proximité spatiale, doit être prise en compte : il s'agit de l'interaction coulombienne (E_{Coulomb}), dont l'estimation est donnée par :

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{-1,8e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 d}$$

Où e est la charge de l'électron, ϵ la constante diélectrique du silicium et ϵ_0 la permittivité du vide.

Ceci nous donne une première estimation de la valeur de l'énergie de la bande interdite $E_g(d)$ dans une nanoparticule de silicium sphérique de diamètre d :

$$E_g(d) = E_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d^2} - \frac{1,8e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 d}$$

Avec E_0 l'énergie de la bande interdite du silicium massif.

Par la suite, des simulations numériques plus précises, utilisant notamment la méthode des liaisons fortes [28] ou celle des pseudo-potentiels [29], ont permis la détermination d'une expression de $E_g(R)$ mieux corrélée aux résultats expérimentaux (obtenus par des mesures de PL) [28]. Cette expression est la suivante :

$$E_g(d) = E_0 + \frac{3,73}{d^{1,39}}$$

Le modèle de Delerue permet ainsi d'estimer l'énergie de la bande interdite d'une nanoparticule de silicium en fonction de sa taille.

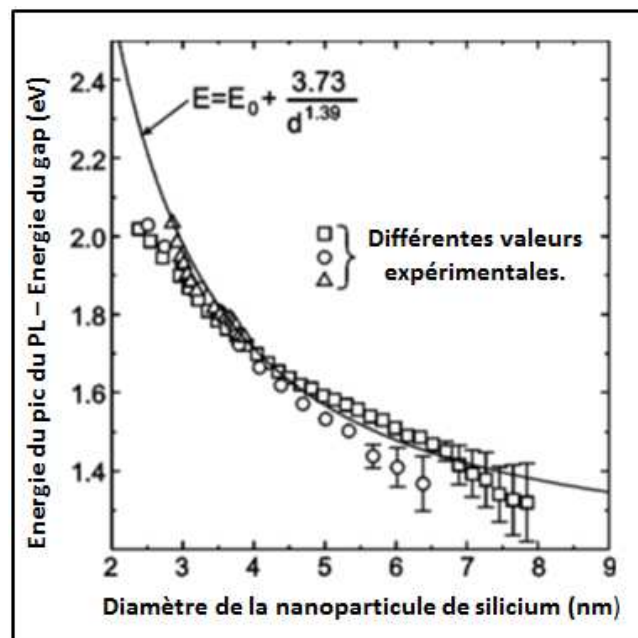


Figure 18 : évolution du pic de photoluminescence (reliée à l'énergie du gap) en fonction du diamètre d'une nanoparticule de silicium. Tirée de [30].

En parallèle de l'élargissement de la bande interdite du silicium, une autre conséquence de la discrétisation des niveaux doit être prise en compte. En effet, en structurant le matériau à l'échelle du nanomètre, le nombre d'atomes composant le cristal diminue et avec lui le nombre d'états électroniques permis. Pour un cristal formé de N mailles élémentaires, il y a $2N$ états indépendants dans chaque bande permise, ce qui explique que la densité d'états dans un cristal assez gros forme un quasi-continuum. A partir d'une certaine taille, la densité d'états n'est plus suffisante pour former un quasi-continuum, on parle alors d'ensemble

discret. Le concept de bande de valence ou de conduction disparaît, et le gap est alors défini comme la différence entre les niveaux HOMO et LUMO (cf figure 17). Cependant, pour des raisons de simplicité, la terminologie de « bande » est conservée dans la littérature traitant des nanoparticules de silicium ; Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons nous aussi cette terminologie.

En outre, le confinement électronique dans l'espace direct se traduit par un étalement des fonctions d'ondes dans l'espace réciproque. Ceci peut être expliqué en appliquant l'incertitude d'Heisenberg à l'exciton. La formulation classique de l'incertitude d'Heisenberg s'écrit :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Avec Δx l'incertitude sur la position de la particule, et Δp l'incertitude sur l'impulsion.

Par ailleurs on a :

$$\Delta p = \hbar \Delta k$$

Si l'on applique ce principe à l'exciton, l'incertitude sur la position de ce dernier dépend uniquement de la dimension de la sphère dans laquelle il est confiné. Ainsi l'incertitude sur la position de l'exciton peut être remplacée par l'incertitude sur la taille de la nanoparticule (Δd), et on obtient :

$$\Delta d \Delta k \geq \frac{1}{2}$$

Soit enfin :

$$\Delta k \geq \frac{1}{2\Delta d}$$

En conséquence, plus le diamètre de la nanoparticule diminue (et avec elle Δd) plus l'incertitude sur le vecteur d'onde augmente, ce qui se traduit par l'étalement des fonctions d'ondes dans la structure de bandes de la nanoparticule.

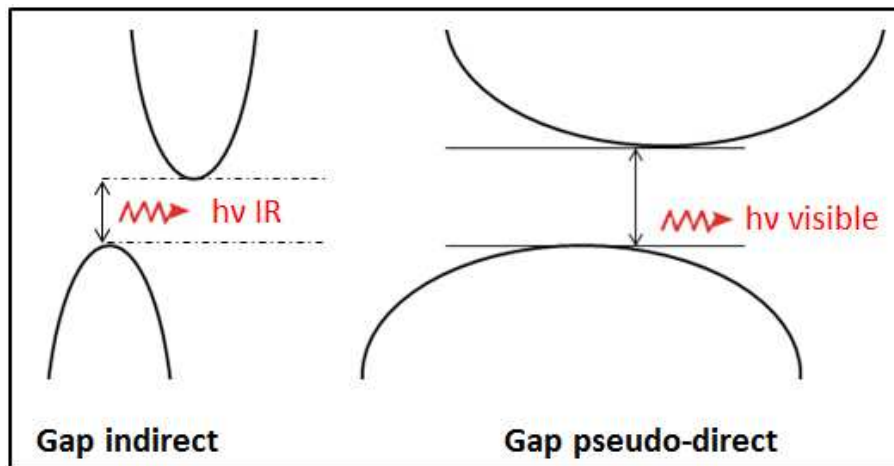


Figure 19 : schéma simplifié de la structure de bandes dans le silicium cristallin massif (à gauche), et dans le silicium nanostructuré (à droite).

Ceci explique bien pourquoi la probabilité de transitions directes est plus importante dans le silicium nanostructuré en comparaison du silicium massif. C'est l'une des raisons principales de l'apparition de la PL dans les nanostructures de silicium.

2.3.2. Confinement spatial dans une nanoparticule de silicium

Lorsque l'on diminue la dimension du cristal de silicium jusqu'à l'échelle nanométrique, le nombre total de défauts dans le volume est fortement réduit (à densité de défaut constante). En particulier, pour des nanoparticules suffisamment petites, la distance entre deux défauts volumiques devient supérieure au diamètre de la nanoparticule. De fait, la probabilité de présence d'un de ces défauts dans une nanoparticule devient inférieure à 1 (ce qui veut dire que les nanoparticules d'un ensemble contiennent, en moyenne, moins d'un défaut volumique). Certains défauts pouvant agir comme des centres de recombinaisons non-radiatifs, ceci constitue donc un autre argument utilisé afin d'expliquer l'efficacité de la PL dans les nanostructures de silicium [30]. Toutefois, ceci n'est vrai que dans le cas d'une nanoparticule dont la surface est parfaitement passivée.

En contrepartie, une conséquence directe de la réduction en taille d'une particule de silicium est la modification du rapport surface/volume (S/V), correspondant au nombre d'atomes de surface par rapport au nombre d'atomes dans le volume. Pour bien comprendre, définissons la surface d'un nano-objet comme un volume dont l'épaisseur d , extrêmement fine, correspond aux quelques monocouches (une à deux) les plus superficielles (typiquement pour le Si on peut prendre $d \approx 1$ nm) [31].

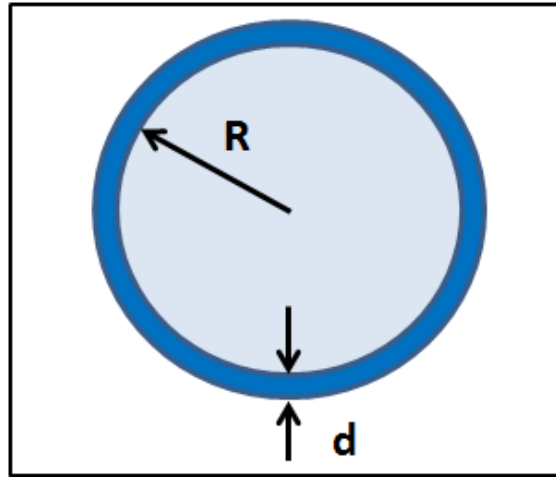


Figure 20 : représentation schématique d’une nanoparticule de silicium de rayon R . Sa surface correspond à une zone d’épaisseur non nulle d .

Dans l’objet ainsi défini, le rapport S/V s’écrit alors :

$$S/V = \frac{\int_R^{R+d} 4\pi r^2 dr}{(4/3)\pi r^3}$$

En s’affranchissant des termes négligeables par développement limité, il vient :

$$S/V = 3\left(\frac{d}{R}\right)$$

Evidemment, pour le Si massif, ce rapport tend vers 0, ce qui montre bien que les atomes de surface sont quantité négligeable par rapport aux atomes de volume, et n’ont donc pas d’influence sur les propriétés globales du matériau. Notons que c’est justement ce critère qui permet de simplifier les conditions aux limites relatives à la détermination de la structure de bande dans le silicium massif (considéré comme semi-infini). Cependant, ce rapport augmente rapidement lorsque la dimension du Si devient de l’ordre du nanomètre. Par exemple, pour un cristal de 6 nm on trouve que 50 % des atomes sont en surface (dans ce cas $S/V=1$). Il apparaît donc que pour des nanoparticules suffisamment petites, la surface va jouer un rôle majeur.

2.3.3. Phénomène de passivation

Si l’on veut pouvoir contrôler précisément les propriétés des np-Si il faut pouvoir en contrôler l’état de surface. La surface spécifique de ces nano-objets, ainsi que les contraintes

surfaiques énormes générées à cause de leur rayon de courbure, confèrent aux np-Si une réactivité particulière. Tout comme les joints de grains dans le poly-Si, la surface des np-Si est une zone de haute densité en défauts, notamment les liaisons pendantes, qui constituent autant de pièges pour d'éventuels porteurs de charges.

2.3.3.1 L'interface Si/SiO₂

En fonction des méthodes de synthèses les np-Si présentent des états de surface différents. Dans la majorité des cas, la surface des np-Si est passivée (au moins partiellement) par des atomes d'hydrogène (passivation réductrice) ou d'oxygène (passivation oxydante). Dans la littérature on constate une légère préférence pour la passivation réductrice [32–35] par rapport à la passivation oxydante [36,37]. Ceci est lié au grand nombre de méthodes de synthèse qui conduisent à une passivation à l'hydrogène (les techniques en phases gaz utilisant le silane par exemple), mais aussi à cause de sa chimie de surface commode. En particulier, il a été montré que la passivation réductrice des np-Si donnait accès à une plus grande variété de longueurs d'ondes d'émissions en PL [38]. Nous reviendrons sur ce point à la fin de ce paragraphe.

Dans tous les cas, une fois exposée à l'air la surface des np-Si se recouvre préférentiellement d'oxygène. En effet, l'affinité du silicium pour l'oxygène est telle que les liaisons Si-H sont naturellement remplacées par des liaisons Si-O au cours du temps d'exposition [36]. En outre, la passivation oxydante est plus difficile à maîtriser en ce sens que le phénomène d'oxydation ne s'interrompt pas une fois les pièges de surfaces saturés. L'oxydation du cœur cristallin se poursuit conduisant à une réduction de celui-ci ainsi qu'à la formation d'une interface Si/SiO₂ complexe où des espèces de différents degrés d'oxydations peuvent coexister [39]. L'image communément admise concernant la surface oxydée d'une nanoparticule de silicium est représentée sur le schéma suivant [31].

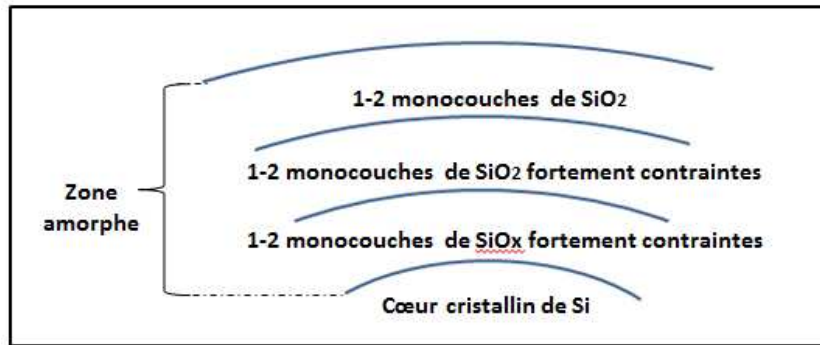


Figure 21 : schéma de la structure de la surface d'une np-Si oxydée.

Bien évidemment, en fonction de la taille des np-Si et de la manière dont elles sont oxydées, l'épaisseur ainsi que la nature de ces domaines peut varier [40]. Certains auteurs rapportent notamment la présence d'une phase de SiO_2 cristalline en épitaxie directe avec le cœur de silicium [41]. Pour sa part, Hofmeister [42] a établi une relation entre l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du diamètre de la nanoparticule :

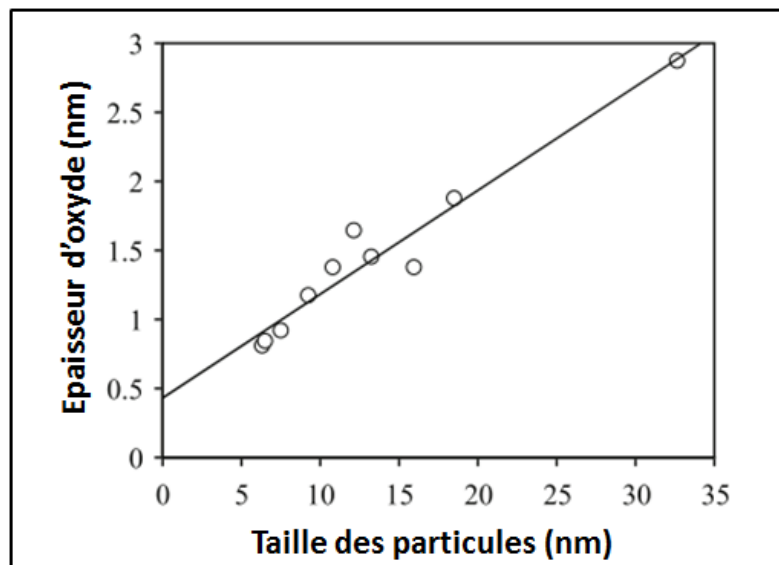


Figure 22 : épaisseur d'oxyde mesurée par HRMET sur des np-Si de différentes tailles exposées à l'air.
Tirée de [42].

D'autres auteurs [43,44] ont proposé une explication permettant de rendre compte du caractère auto-limité du processus d'oxydation des np-Si. Ils suggèrent que dans les premiers instants de l'oxydation, une structure complexe de contraintes apparaît au niveau de l'interface Si/SiO_2 . Ces contraintes sont d'autant plus fortes que le rayon de courbure de la

nanoparticule est important et entraîne la formation d'un oxyde sous-stœchiométrique extrêmement contraint en surface des np-Si. Ces mêmes auteurs introduisent l'idée d'un rayon de courbure critique au-dessus duquel les contraintes générées dans la couche d'oxyde empêchent la diffusion de l'oxygène et interdisent de fait la formation d'un oxyde terminal stœchiométrique. Remarquons que cette auto-limitation peut évidemment être mise en défaut dans certaines conditions d'oxydations sévères (hautes températures, temps de recuit importants,...). Globalement, l'oxydation des np-Si peut être étudiée dans le cadre du mécanisme de Cabrera-Mott [Liptak].

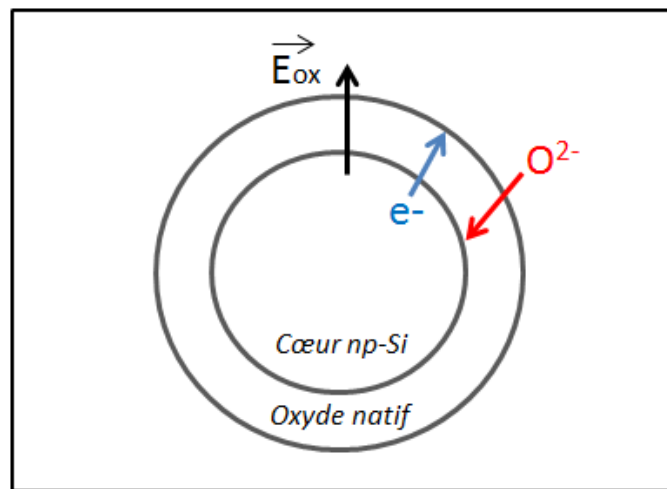


Figure 23 : modélisation schématique du mécanisme de Cabrera-Mott pour l'oxydation des np-Si. Les électrons du cœur tunnelent à travers l'oxyde natif et sont capturés par les atomes d'oxygènes adsorbés en surface. Les ions O^{2-} ainsi formés diffusent vers le cœur cristallin de la np-Si et oxydent la surface. L'oxydation s'arrête lorsque la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde n'est plus possible [45].

Enfin, notons que l'interface Si/SiO₂ est suspectée d'être à l'origine de différences notables sur les phénomènes de PL, et donc sur les propriétés électroniques, selon que les np-Si sont passivées à l'hydrogène ou à l'oxygène. Tout d'abord, nous l'avons mentionné, la passivation réductrice donne accès à une gamme spectrale de PL plus large.

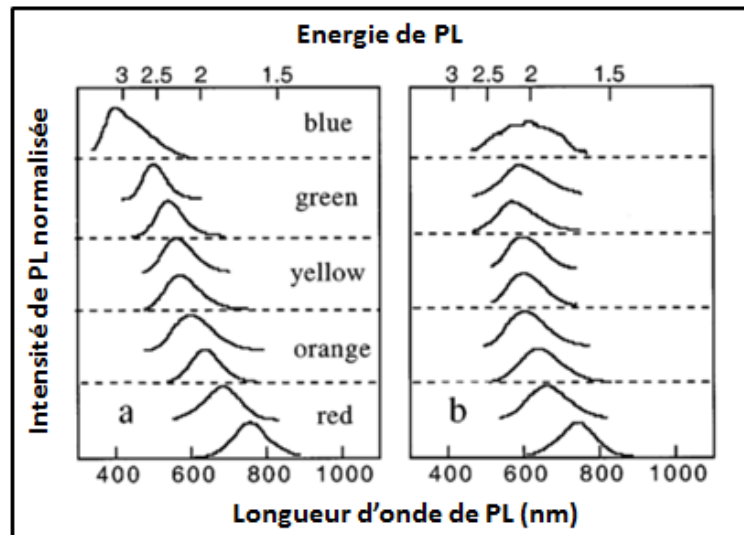


Figure 24 : spectres de PL (mesurés à température ambiante) provenant d'échantillons de p-Si de différentes porosités, passivés à l'hydrogène (à gauche) et oxydés à l'air (à droite). Tirée de [38].

Sur la figure ci-dessus, on remarque que les échantillons de p-Si passivés à l'hydrogène exhibent une PL qui peut aller jusqu'au bleu (400 nm) tandis que pour ceux exposés à l'air la PL est limité au rouge-orangé (600 nm). Autrement dit, dans le premier cas les échantillons suivent bien un comportement qui peut être attribué simplement à l'effet de confinement quantique (augmentation du gap et donc de l'énergie de PL quand la taille des domaines diminuent), alors que l'autre cas un autre effet doit être pris en compte afin d'expliquer les propriétés de PL du p-Si oxydé.

Par ailleurs, Walters [46] a mis en évidence un autre phénomène difficilement imputable au confinement quantique. Celui-ci a effectué des mesures d'efficacité de PL en fonction de la taille des np-Si ; les résultats de ces mesures sont récapitulés sur la figure ci-dessous.

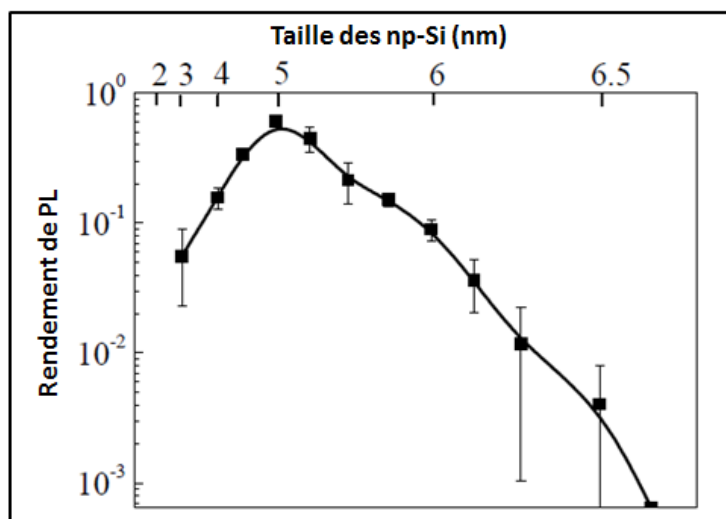


Figure 25 : mesures de rendement de PL en fonction de la taille des np-Si [31].

Pour les raisons que nous avons exposées, le modèle du confinement quantique prévoit une augmentation de l'efficacité de PL lorsque la taille des np-Si diminue. Or les mesures présentées sur la figure 25 montrent que le rendement des recombinaisons radiatives est maximum pour une taille intermédiaire des np-Si (environ 5 nm) et décroît de part et d'autre. En conséquence, l'interprétation de ces résultats a donné lieu à des divergences d'opinions dans la communauté scientifique. Certains, privilégiant le confinement quantique comme origine de la PL [47], d'autres attribuant cette nouvelle propriété à des phénomènes de surface [48,49].

A l'heure actuelle cette question n'est toujours pas tranchée. Pourtant, très tôt, Wolkin proposa une idée qui, de notre point de vue, explique l'ensemble des comportements observés sur la PL des np-Si. Il supposa que l'état de surface extrêmement contraint de np-Si était favorable à la formation de doubles liaisons Si=O. La formation de ces liaisons entraîne alors l'apparition d'états énergétiques stabilisés à l'intérieur du gap des np-Si lorsque ceux-ci sont suffisamment petits. De fait, à partir d'une certaine taille, la recombinaison radiative de l'électron et du trou ne se fait plus entre l'HOMO et la LUMO, mais préférentiellement entre ces états stabilisés.

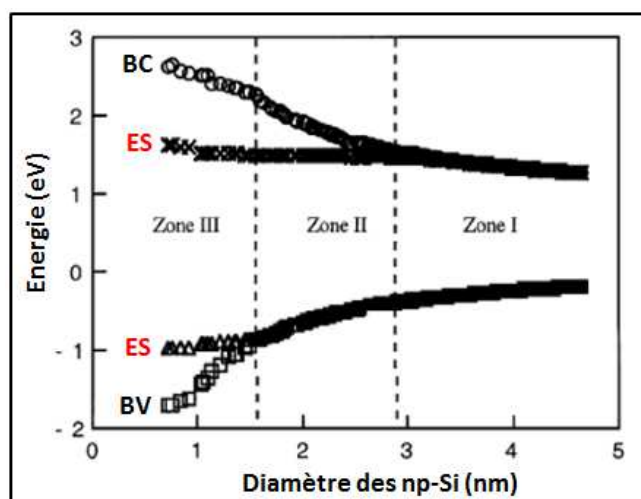


Figure 26 : états électroniques des np-Si en fonction de leur taille et de la passivation de leur surface. Les bandes de valence et de conduction sont respectivement notées BV et BC. Les états stabilisés, introduits par les liaisons Si=O à la surfaces np-Si, sont notés ES. Tirée de [38].

Récemment, Sa'ar s'est inspiré de cette idée pour développer un modèle plus complet et mieux formalisé : le modèle de Vibron. En bref, ce modèle s'appuie sur le couplage résonnant entre les vibrations de surfaces (phonons) et les états électroniques du cristal qui permet de protéger les np-Si contre les processus de recombinaisons non-radiatifs. Il ne sera pas détaillé dans ce rapport mais est bien expliqué dans la littérature [50–52].

En se basant sur les résultats présentés jusqu'à là, il est raisonnable de penser que les propriétés de PL, notamment, mais aussi l'ensemble des propriétés électroniques du silicium nanostructuré proviennent des contributions mutuelles du confinement quantique et de l'état de surface.

2.3.3.2. Dopage des np-Si

Les phénomènes d'oxydation ou d'hydrogénation ne sont pas les seuls susceptibles de conduire à une passivation de la surface des np-Si. En effet, lors de la synthèse de ces derniers, l'introduction d'impuretés dopantes va aussi permettre de saturer les liaisons pendantes [53]. Ici encore nous pouvons faire l'analogie avec le poly-Si. L'incorporation active des dopants dans le réseau cristallin des np-Si ne sera possible que lorsque la densité de liaisons pendantes en surface de ceux-ci sera suffisamment faible.

Etant donné l'intérêt porté aux np-Si, les mécanismes de dopage dans ces structures ont été largement étudiés. Des calculs ab-initio ont permis de déterminer l'énergie d'insertion des

dopants, en fonction de leur nature chimique et de la taille des clusters de silicium [54]. Les résultats de ces simulations sont présentés sur la figure suivante.

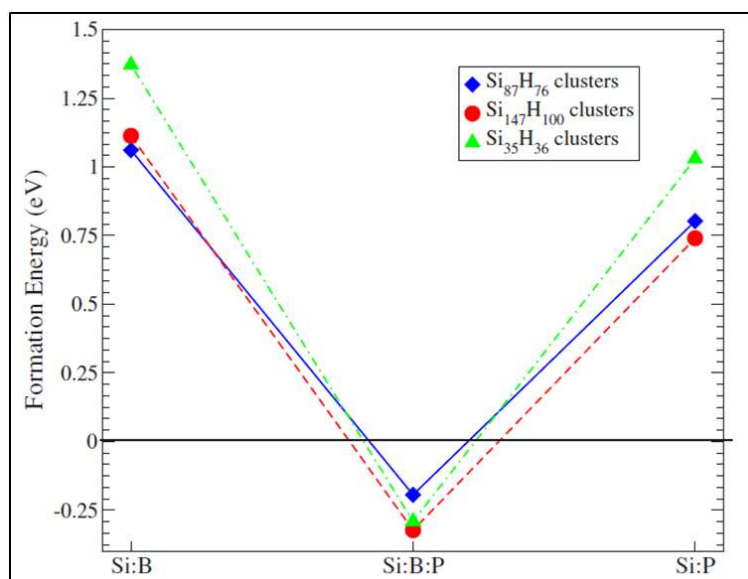


Figure 27 : énergie d'insertion des dopants en fonction de la taille des clusters de silicium. D'après [54].

Globalement, on voit que le dopage au phosphore est moins gourmand en énergie que celui au bore mais reste plus difficile que le co-dopage (P et B). Ces mêmes auteurs rapportent une chute de l'énergie d'insertion de 0,3 eV lors de l'expulsion de l'impureté dopante du cœur vers la surface des np-Si. En effet, la substitution d'un atome de Si du cœur par un atome dopant engendre une déformation locale du réseau cristallin autour de l'impureté, dont l'amplitude dépend principalement de la taille et de la valence de la dite impureté. L'expulsion des atomes dopants en surface permet une relaxation du réseau cristallin qui minimise l'énergie de déformation. Il est intéressant de noter que ce mécanisme d'auto-purification est supposé être à l'origine des grandes énergies d'activations des dopants, et donc de la difficulté à obtenir un dopage actif dans les nanostructures [55].

Expérimentalement, certaines équipes ont montré que le dopage au phosphore était plus efficace que celui au bore, ce qui est en bonne corrélation avec les études théoriques présentées ci-dessus [56]. Certains auteurs ont même pu déterminer le seuil de concentration à partir duquel le dopage au bore devenait actif [57]. Dans cette étude, des systèmes multicouches SiO₂/SiO_x(B) dont la couche dopée fait environ 10 nm d'épaisseur, ont été déposés par pulvérisation cathodique. Des analyses SIMS (secondary ion mass

spectroscopy) couplées à des mesures d'effet Hall permettent aux auteurs de conclure qu'une concentration minimum de $1,1 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ est nécessaire pour obtenir un dopage actif des atomes de bore dans les couches. Ces valeurs sont bien supérieures à celles présentées plus haut dans le cas du poly-Si, ce qui peut s'expliquer simplement par l'augmentation importante de la surface spécifique des grains de silicium lorsque ceux-ci sont de dimensions nanométriques.

D'autres équipes se sont intéressées à l'influence du dopage sur les propriétés de PL des np-Si [56]. Dans cette étude les np-Si sont synthétisées en phase gaz par plasma non-thermalisé et récoltées sous forme de poudre. Le dopage est effectué par ajout de gaz précurseur de dopant (PH_3 ou B_2H_6) dans le mélange réactionnel. En comparant la PL avant et après oxydation à l'air, les auteurs concluent que le phosphore est préférentiellement situé en surface tandis que le bore est incorporé dans le cœur cristallin des nanoparticules. Un autre élément notable de cette étude concerne la cinétique d'oxydation des np-Si en fonction de la nature du dopage. Il semble effectivement que les np-Si dopées au phosphore s'oxydent plus rapidement que leurs homologues intrinsèques, eux-mêmes s'oxydant plus vite que les np-Si dopées au bore. Pour expliquer ce résultat, les auteurs se réfèrent au mécanisme de Cabrera-Mott dans lequel la diffusion de l'oxygène au travers de l'oxyde natif induit la formation d'un champ électrique E_{ox} . Ce champ est alors exacerbé par la présence d'électrons libres (provenant des atomes de phosphore activés), et au contraire réduit par la présence des trous (provenant des atomes de bore activés).

Enfin, citons les travaux de Hao [58] qui s'est intéressé à l'influence du dopage sur la résistivité de couches minces de np-Si encapsulées dans une matrice SiO_2 . Dans le cas du dopage au bore [59], l'auteur montre une chute importante de la résistivité (jusqu'à un minimum de $10^2 \Omega.\text{cm}$) lors de l'augmentation de la concentration en bore dans les couches. En revanche dans le cas du phosphore, il observe une décroissance non monotone de la résistivité, qui atteint sa valeur minimale ($10 \Omega.\text{cm}$) pour une valeur intermédiaire de la concentration en atome de phosphore [60].

2.4. Les techniques de synthèse des np-Si libres

Les techniques de synthèses des np-Si libres sont communément réparties en deux catégories : l'approche « Top-Down », et l'approche « Bottom-Up ». Les méthodes dites

« Top-Down » permettent l'obtention de nano-domaines de silicium à partir, principalement, d'un substrat de silicium massif. A l'inverse, les méthodes « Bottom-Up » consistent en la formation de np-Si à partir de précurseurs moléculaires, en phase gaz ou liquide.

2.4.1. Les méthodes « Top-Down »

L'avantage majeur de l'approche « Top-Down » concerne le dopage. En effet, la concentration en impuretés dans les np-Si formées découle des caractéristiques du substrat de silicium utilisé.

2.4.1.1. La gravure électrochimique

Cette méthode fut à l'origine de la découverte des propriétés de PL du silicium dans les années 1990. Elle consiste à plonger un substrat de silicium monocristallin dans un électrolyte aqueux ou alcoolique d'acide fluorhydrique (HF). L'alternance des phénomènes d'oxydation et de dissolution de la silice induit la formation d'une couche fortement poreuse en surface du substrat de silicium. La morphologie des pores ainsi que leur densité sont contrôlées par le temps de gravure et l'intensité du courant entre les électrodes [61]. Un traitement par ultrasons est généralement utilisé afin de désolidariser la couche de p-Si du substrat et ainsi obtenir les np-Si.

Globalement cette méthode permet l'obtention de petites np-Si (inférieures à 10 nm), passivées à l'hydrogène, et dont la distribution en taille est relativement faible [62]. Des np-Si dopées type n ou p peuvent être obtenus en utilisant des substrats de silicium adéquats. Cependant les taux de productions restent trop faibles pour une utilisation industrielle de cette méthode.

Notons aussi la possibilité de graver une couche mince nanocomposite np-Si/SiO₂ (réalisée par une des méthodes vues précédemment) afin de libérer les np-Si de leur matrice et ainsi pouvoir les récolter.

2.4.1.2. Le broyage mécanique

Cette technique consiste à placer le substrat de silicium dans une jarre contenant des billes d'oxyde de zirconium de quelques millimètres de diamètre. La mise en rotation de la jarre, jusqu'à des vitesses de 800 t.min⁻¹, entraîne de nombreuses collisions entre les billes et le substrat qui finit par se fragmenter en np-Si.

Ici encore, les np-Si formées ont des tailles homogènes et leur niveau de dopage dépend directement de celui du substrat utilisé. En revanche la taille limite que l'on peut atteindre par cette méthode est d'environ 10 nm [63] ce qui reste insuffisant pour les applications nécessitant un confinement quantique fort. Par ailleurs, le broyage mécanique peut induire une contamination ainsi qu'une amorphisation de la surface des np-Si à cause des collisions répétées avec les billes [64].

2.4.2. Les méthodes « Bottom-Up »

Elles regroupent les synthèses en phase liquide ou gazeuse utilisant un précurseur de silicium à l'état moléculaire. Comme leur nom l'indique, ces méthodes font référence à la création de np-Si atome par atome. De fait, on leur associe généralement une plus grande flexibilité ainsi qu'un contrôle plus précis des caractéristiques des np-Si. Par ailleurs, elles sont les seules viables dans le contexte de réduction des coûts des systèmes PV pour la troisième génération de cellules, puisqu'elles ne nécessitent pas l'emploi d'un substrat de silicium.

2.4.2.1. Les synthèses en solution

Les réactions chimiques en solution permettant l'obtention de np-Si sont nombreuses. Elles ne seront pas détaillées dans le présent manuscrit mais font l'objet d'études exhaustives dans la littérature [32]. En bref, elles consistent en la réduction chimique d'un précurseur de silicium, principalement le SiCl_4 , par un réducteur fort comme le LiAlH_4 [65] ou un sel de silicium (NaSi , KSi , ...) [66].

Du fait de la grande diversité des composés chimiques utilisables, la chimie de surface des np-Si réalisées en solution peut être modulée dans une large mesure selon l'application que l'on souhaite donner à ces particules. Ces méthodes de synthèses permettent d'obtenir des np-Si dont la disparité en taille est extrêmement faible, mais en quantité tout aussi faible.

2.4.2.2. Les synthèses en phase gaz

Les premières synthèses de nanoparticules de silicium en phase gaz remontent à une trentaine d'années, grâce aux travaux de Gleiter [67] qui portaient sur le développement d'une méthode dite de condensation en gaz inerte. Par ces méthodes, le précurseur de silicium est ionisé et/ou dissocié, ce qui entraîne la formation d'une vapeur sursaturée en silicium ; en fonction des conditions, des espèces radicalaires peuvent aussi être formées. L'énergie nécessaire peut être apportée soit par un laser (ablation laser, pyrolyse laser), soit

par une décharge électrique (champ radiofréquence, arc). Dans un tel milieu, la nucléation des particules dépend essentiellement du coefficient de sursaturation [68] :

$$S = \frac{P_{\text{vap}}}{P_{\text{sat}}}$$

Où P_{vap} est la pression partielle de la vapeur de Si et P_{sat} la pression de vapeur saturante.

Les conditions thermodynamiques instables, caractéristique d'une vapeur sursaturée, conduisent à l'apparition soudaine de germes provenant de la condensation des atomes issus du précurseur. Dans le cas de la formation de radicaux à partir de la décomposition du précurseur, ces phénomènes de germination peuvent faire intervenir d'autres mécanismes engendrés par la forte réactivité des radicaux en présence. Au moment de la germination, un très grand nombre de clusters sont ainsi créés en même temps. La croissance de ces clusters se fait d'abord par addition successive des « monomères » encore présents dans la vapeur, puis par coagulation Brownienne. De fait, la pression partielle de ces espèces diminue très vite et limite l'apparition de nouveaux germes. Enfin, à plus faible température, le phénomène d'agglomération a lieu. Plus la taille d'un agglomérat est importante, plus la section efficace de collision de cet agglomérat est grande ; Ainsi la croissance des plus gros agglomérats est toujours privilégiée ce qui explique l'état d'agglomération important des np-Si réalisées en phase gaz. Le schéma suivant illustre bien les phénomènes de germination-croissance en phase gaz.

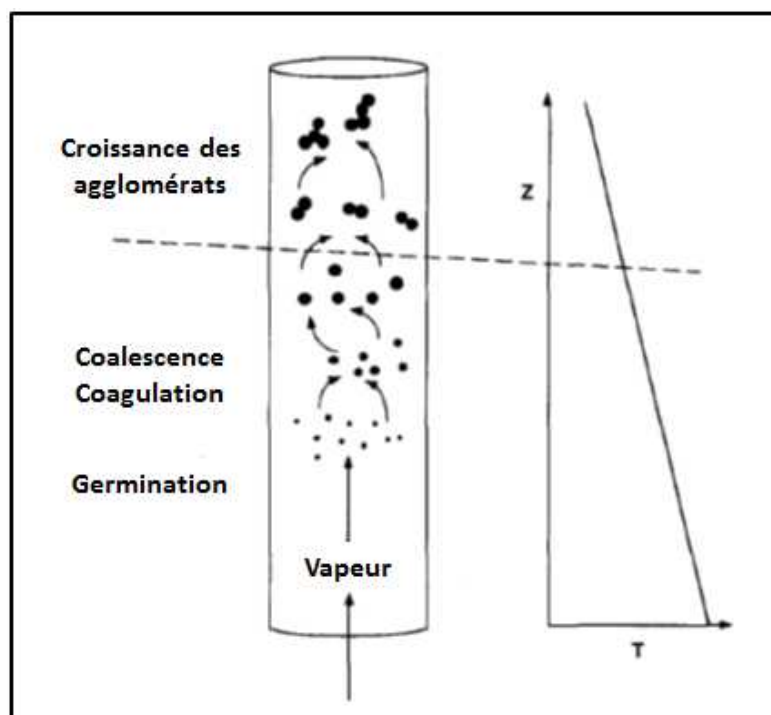


Figure 28 : représentation schématique de la croissance des nanoparticules en phase gaz. Tirée de [68].

Parmi les méthodes de synthèses en phase gaz intéressons-nous en particulier à la pyrolyse laser puisque c'est celle-ci que nous avons employée au cours de ce travail de thèse.

2.5.2.3. La pyrolyse laser

Cette technique fut développée dans les années 1980 par Cannon [69] et permet la synthèse d'une grande variété de nanoparticules tant les précurseurs utilisables (gazeux ou liquides) sont nombreux. Au LFP, une multitude de nanoparticules ont ainsi pu être synthétisées ; par exemple des carbures (TiC, SiC, ZrC) [70] ou des oxydes (TiO, TiO₂) [71]. Notons aussi l'obtention récente de nanoparticules dite « core-shell » constituées d'un cœur de silicium enrobé par une coquille de carbone. Les taux de production très élevés font de cette technique un bon candidat pour un transfert potentiel vers l'industrie. À titre d'exemple, dans notre laboratoire des taux de production d'environ 400 mg.h⁻¹ sont atteints pour la synthèse de np-Si de 4 nm, et de plusieurs dizaines de grammes par heure pour des particules de SiC de 50 nm. Pour ce dernier type de nanopoudres des taux de production supérieurs à 1 kg.h⁻¹ sont obtenus sur des installations pilotes de pyrolyse laser.

Le mécanisme de pyrolyse repose sur l'interaction en jets croisés entre un faisceau laser infrarouge CO₂ et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction, qui peut se traduire par la dissociation des précurseurs. Lorsque la dissociation a lieu, une flamme apparaît dans laquelle les nanoparticules sont formées sans interaction avec les parois du réacteur. Parmi les différentes méthodes de synthèse de nano-objets, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire tant en termes de composition chimique que de morphologie et de cristallinité.

La pyrolyse fait référence à un processus thermique. Dans le cadre de la synthèse de np-Si par pyrolyse laser, le précurseur utilisé est le silane (SiH₄). Cette molécule dispose d'une faible densité de niveaux rotationnels, due à la légèreté des atomes d'hydrogène, ce qui rend le processus de dissociation par absorption multiphotonique très improbable [72]. En réalité, le mécanisme de pyrolyse laser est un processus de dissociation thermique assistée par collisions.

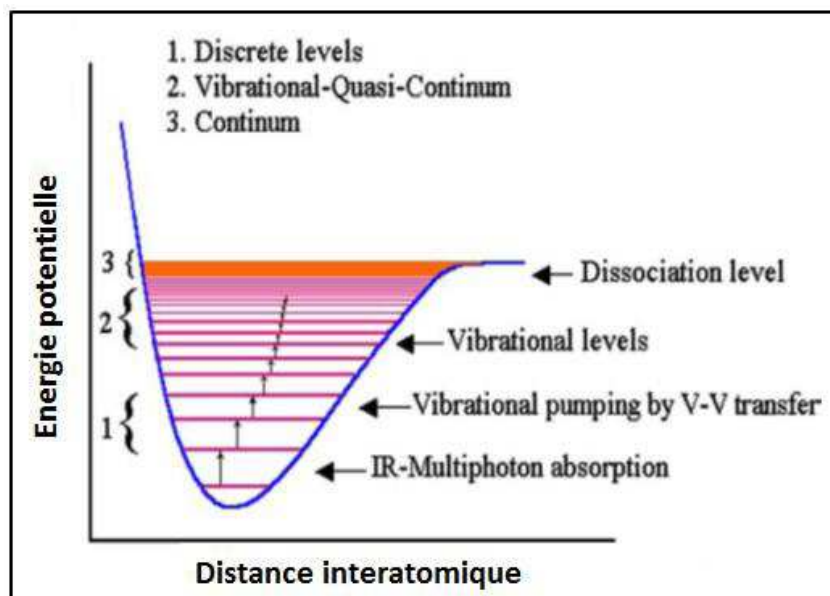


Figure 29 : illustration schématique des niveaux d'énergie vibrationnels du silane. [73].

L'absorption des photons du laser CO₂ permet dans un premier temps d'exciter les hauts niveaux vibrationnels du silane, entraînant ainsi des vibrations importantes de ces molécules, à l'origine de nombreuses collisions intermoléculaires. Ensuite le transfert

d'énergie vibrationnelle en énergie cinétique, du aux collisions, permet la dissociation des molécules de silane.

La constitution exacte de la vapeur saturée, à l'origine de la synthèse des np-Si par pyrolyse laser, est encore sujette à discussion. Différents processus photolytiques initiaux ont été invoqués [74,75] pour déterminer la nature du « monomère » :



Il est vraisemblable qu'il y ait compétition entre ces différentes réactions. Cependant, l'observation d'une luminescence provenant de l'hydrogène moléculaire tend à privilégier le mécanisme **(1)** [76]. Notons que le mécanisme **(4)** fait aussi intervenir l'hydrogène moléculaire, son occurrence reste moins probable du fait de l'énergie nécessaire pour briser les quatre liaisons Si-H du silane.

La pyrolyse laser est une méthode de choix pour la synthèse de np-Si dont les caractéristiques doivent être contrôlées précisément. De nombreuses équipes ont d'ailleurs utilisé cette technique afin d'étudier les propriétés de PL des np-Si [77,78]. Les paramètres majeurs à prendre en compte lors de la synthèse par pyrolyse laser, ainsi que les principales avancées de notre laboratoire sur le contrôle des np-Si, seront détaillés dans le chapitre suivant.

Chapitre II

Techniques de synthèse et méthodes de caractérisation

Dans ce chapitre nous allons passer en revue les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps nous nous intéresserons aux dispositifs d'élaboration mis en œuvre, à la fois pour la synthèse des np-Si libres et de la matrice mais aussi pour la réalisation des couches nanocomposites. Ensuite nous présenterons les diverses techniques d'analyses employées afin de caractériser au mieux nos échantillons. Une attention particulière sera apportée aux techniques originales tandis que seules les conditions expérimentales seront présentées pour les techniques plus conventionnelles.

1. Les techniques d'élaboration

1.1. La pyrolyse laser

Cette technique originale de synthèse de nanoparticules a été particulièrement étudiée au LFP, et ce à travers l'étude d'une large panoplie de particules pour des applications envisagées tout aussi diverses [70,71,79]. Une attention particulière a été portée aux np-Si, d'abord pour leurs propriétés de PL puis, plus récemment, pour une application dans le solaire de 3^{ème} génération ainsi que pour les batteries au lithium.

Nous avons décrit le principe de la pyrolyse dans le chapitre précédent. Aussi, cette partie se focalisera sur les principaux résultats mis en évidence au cours des travaux menés, antérieurement, sur la synthèse des np-Si. Les conditions expérimentales seront aussi présentées.

Le procédé de pyrolyse laser est parfaitement adapté à la synthèse de nanoparticules en raison de sa grande souplesse. La multitude des paramètres accessibles contribue cependant à faire de la pyrolyse laser une technique complexe. Il convient donc ici de les définir, et de décrire leur influence sur la synthèse des np-Si. Globalement, ces paramètres peuvent être répartis en deux catégories : les paramètres relatifs au gaz, et ceux concernant le laser CO₂. Notons aussi que même si ces paramètres peuvent être décrits individuellement, ils sont toujours interdépendants et leur influence parfois difficile à décorrélérer.

Dilution du mélange réactionnel

Le précurseur gazeux utilisé pour la synthèse des np-Si est le silane, dilué dans l'hélium à au moins 90%. Ses propriétés physiques font de l'hélium l'un des gaz les plus efficaces en tant que bain thermique. Son utilisation comme gaz de dilution est donc idéale pour contrôler

précisément la croissance des particules et leur taille in fine. La concentration en silane est reliée à la probabilité des collisions entre les espèces réactives et donc à la taille finale des np-Si. Ainsi, la synthèse de np-Si de petite taille (<10 nm) nécessite des concentrations finales en silane comprises entre 5 et 10 % volumique (calculées à partir du rapport entre le débit total de gaz et le débit de silane pur).

Débit total des gaz

Le débit total a lui aussi une influence majeure sur la synthèse des np-Si. En effet, indépendamment des conditions de dilution, il définit la durée de résidence des espèces dans la zone de focalisation du laser (détaillée plus bas) et donc le nombre moyen de photons que celles-ci peuvent absorber. De fait, à paramètres laser égaux par ailleurs, un débit élevé favorisera la synthèse de np-Si de petite taille.

Au cours de ce travail, deux types de conditions de synthèses ont été utilisées selon que l'on souhaitait produire des np-Si pour les récolter sous forme de poudre (conditions de production), ou bien les déposer in-situ par extraction supersonique (conditions d'extraction). Les conditions de production correspondent à un débit total d'environ 850 sccm, tandis que les conditions d'extraction nécessitent un débit total beaucoup plus faible (comme nous l'expliquerons en introduction du chapitre IV) fixé à environ 200 sccm. Bien évidemment, les paramètres laser ont été modifiés en conséquence afin de maintenir l'apport d'énergie photonique et donc d'obtenir des np-Si les plus similaires possibles dans les deux types de conditions. Notons que les taux de production horaire sont bien plus élevés dans les conditions de production (quelques centaines de milligrammes par heure).

Pression dans le réacteur de synthèse

La pression dans l'enceinte de pyrolyse détermine le nombre moyen de collisions entre les espèces présentes dans le réacteur. De fait, une forte pression partielle en espèces dissociées engendre un fort taux de nucléation et, une vitesse de croissance élevée. La pression a donc naturellement été identifiée comme un paramètre clé dans le contrôle de la taille des np-Si.

Les pressions étudiées vont de 100 à 300 Torr dans le réacteur de pyrolyse. Nous verrons qu'après optimisation, une pression de 120 Torr a été utilisée et ce indépendamment des conditions (production ou extraction). Cette pression a été choisie assez basse par rapport

aux valeurs généralement utilisées en pyrolyse laser, qui sont typiquement proches de la pression atmosphérique. Ce choix est imposé par la nécessité de stopper très rapidement la croissance des np-Si. La croissance étant limitée par la diffusion des espèces dissociées, il a été montré lors d'une thèse précédente [36] que le seul moyen de limiter cette croissance à des tailles de quelques nanomètres était d'avoir un faible taux de dissociation. On estime à moins de 3 % la proportion de silane dissociée pour atteindre des tailles inférieure ou égale à 5 nm. Compte tenu de la gamme des paramètres de synthèse envisageables en pyrolyse laser (puissance laser, temps de résidence), un faible taux de décomposition ne peut être atteint qu'à relativement basse pression. Une autre possibilité est de réduire la concentration en silane dans l'hélium. Cependant, il a été constaté qu'une concentration minimum autour de 5 % était requise pour pouvoir déclencher la nucléation.

Distance laser-buse

Le dispositif de synthèse permet de modifier la distance entre l'extrémité de la buse d'injection des précurseurs et la ligne de passage du laser; en changeant, soit la position du réacteur de pyrolyse, soit la zone de focalisation du laser. Cette distance influe sur la vitesse des précurseurs dans la zone d'interaction avec le laser, et donc sur leur temps de résidence dans cette même zone. Ainsi, plus cette distance est faible, plus les np-Si auront tendance à être petites.

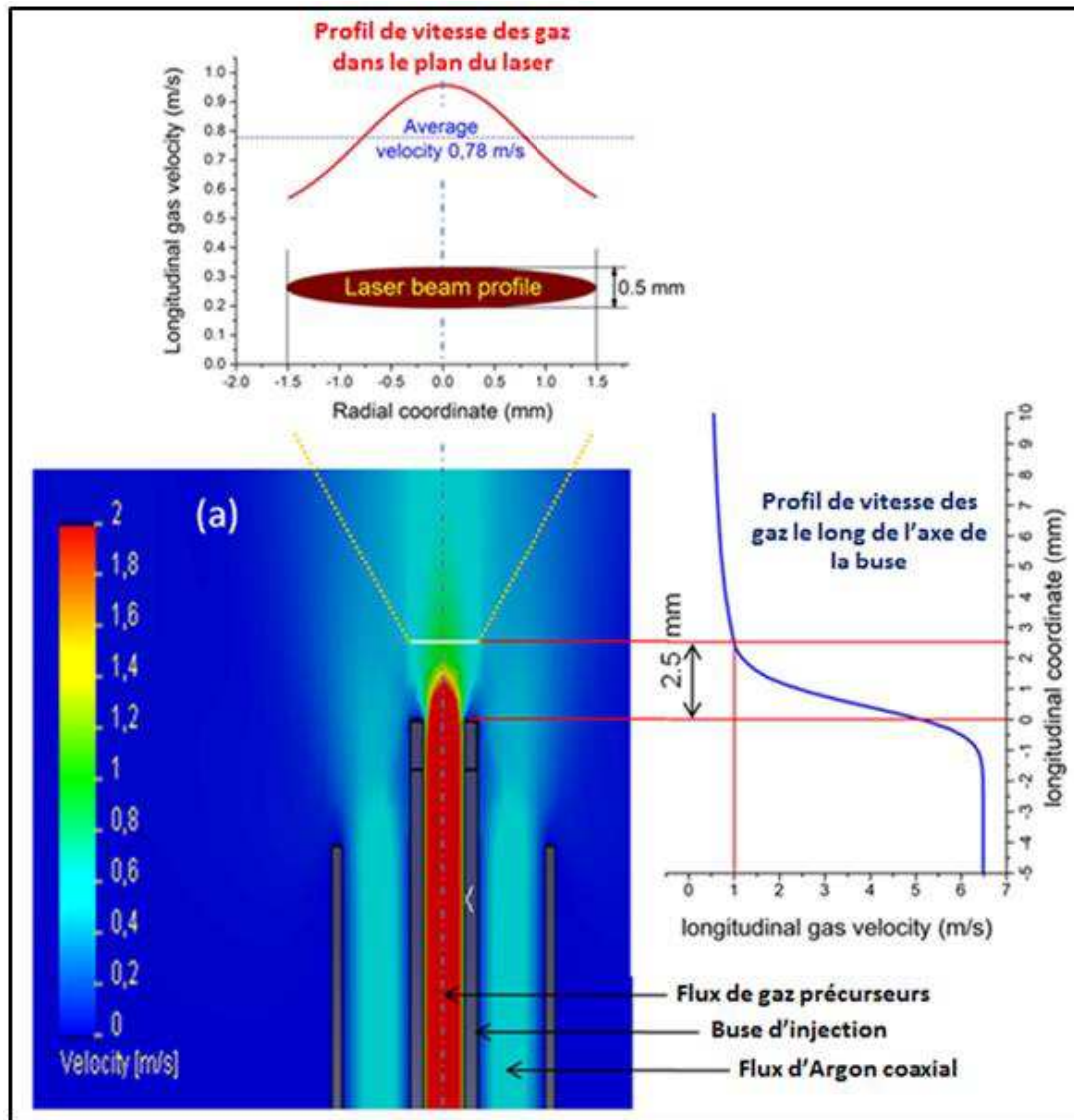


Figure 30 : modélisation de la vitesse des gaz en sortie de buse. Pour plus de clarté, le profil de vitesse des gaz est donné dans le plan du laser ainsi que le long de l'axe de la buse. Figure modifiée à partir de [80].

La distance du laser par rapport au bord de la buse doit donc être précisément ajustée. Les simulations numériques donnent une distance optimale de 2.5 mm. Si cette distance est trop courte, l'interaction a lieu dans une zone où le gradient des vitesses est encore important en sortie de buse. On aura donc une influence très importante, dans ce cas, de la distance laser-buse qui se traduira dans la stabilité de la flamme et donc dans les caractéristiques des produits. Si cette distance est trop importante, les molécules de précurseurs seront alors trop fortement diluées dans l'argon de confinement de la cheminée et il deviendra plus difficile d'amorcer la dissociation de ces précurseurs. En pratique, Cette distance laser-buse

a été optimisée à 2.5 mm en fonction de la stabilité et de l'intensité de la flamme et de la qualité des particules (dispersion en taille). Les simulations numériques, qui sont en parfait accord avec les observations expérimentales dans ce cas, ont permis de mieux comprendre les raisons d'un optimum pour ce paramètre de synthèse dont l'importance a souvent été sous-estimée.

Focalisation du laser

Les caractéristiques de la zone de focalisation du laser ont une influence sur le temps de résidence des espèces et donc sur la taille des particules. Une zone la plus fine possible (en hauteur) est donc nécessaire dans le cadre de la synthèse de np-Si de 5 nm. La dimension de cette zone est contrôlée au moyen d'un couple de lentilles cylindriques. La figure suivante présente ce système, les dimensions de la tâche laser dans nos conditions de synthèses sont aussi indiquées.

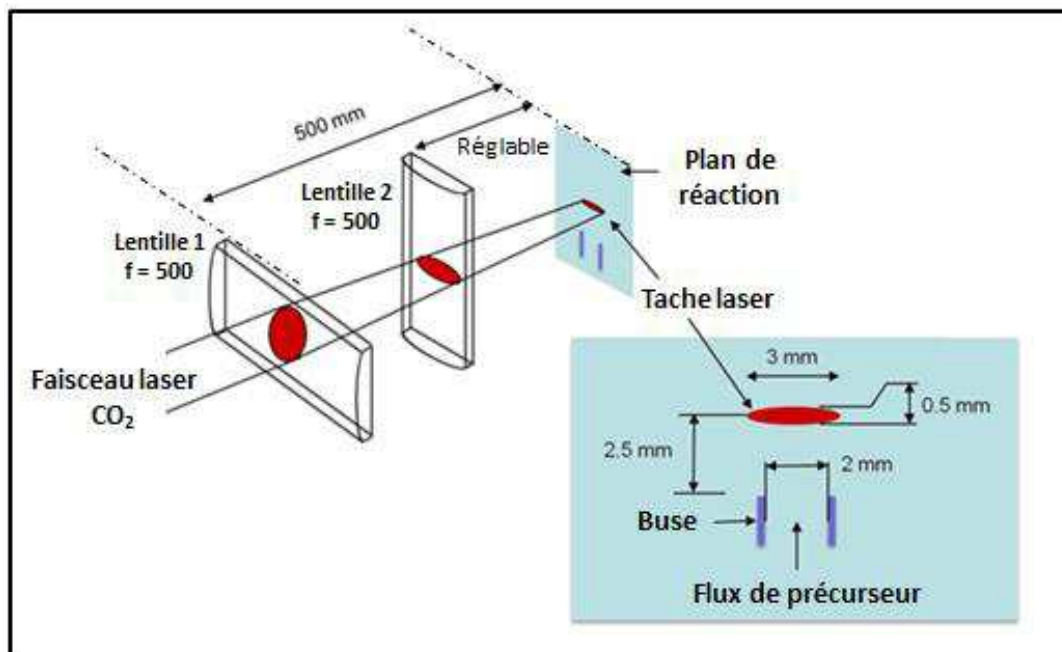


Figure 31 : schéma du système de focalisation du laser CO₂ en entrée du réacteur de pyrolyse. Figure modifiée à partir de [80].

Caractéristiques temporelles et puissance du laser

L'influence des paramètres laser est plus facile à appréhender. Nous les décrirons donc succinctement.

La puissance laser correspond à l'apport global d'énergie donné au système, elle a une influence principalement sur la taille et la cristallinité des np-Si formées. Une haute puissance favorisera la décomposition des précurseurs et donc la formation de plus grosses particules. Elle conduira également à une température de réaction plus élevée et donc favorisera la cristallinité des np-Si. Notons qu'il n'est donc pas trivial de pouvoir réaliser des np-Si de 5nm tout en s'assurant de leur bon état de cristallisation. Les études menées auparavant, en particulier par F. Huisken et F. Lacour, ont permis de montrer l'intérêt d'utiliser un laser en mode pulsé, plutôt qu'en mode continu, pour l'obtention de petites np-Si relativement cristallines. Ces travaux, basés sur un plan d'expérience très complet [36], ont aussi permis de déterminer certaines interactions entre les différents paramètres de synthèses. Notamment, la relation entre la taille des np-Si, et la durée des impulsions laser a pu être mise en évidence, et ce pour plusieurs valeurs de la concentration volumique en silane dans le mélange réactionnel (figure 32).

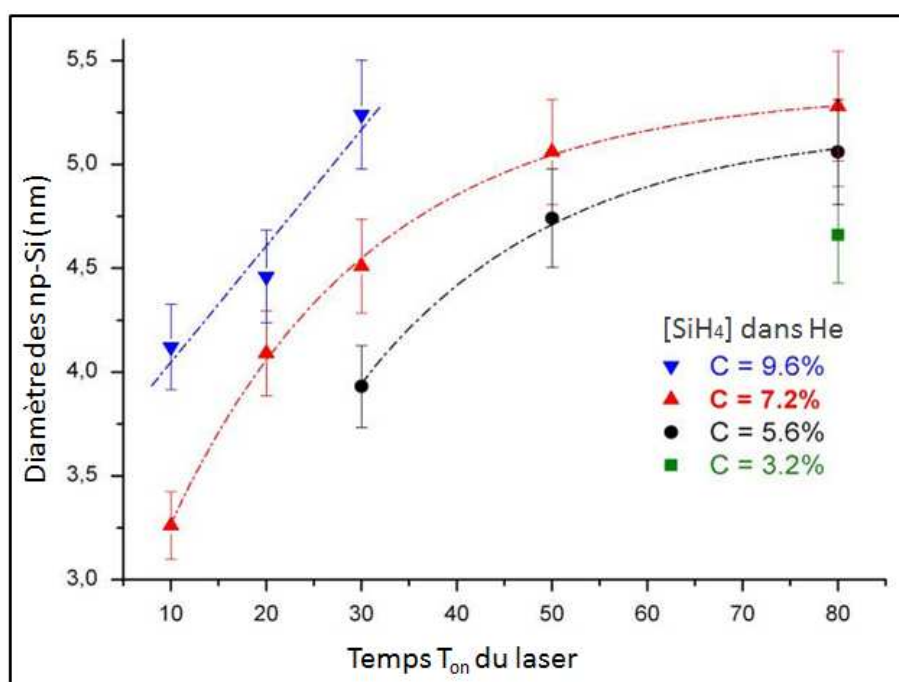


Figure 32 : influence de la durée d'impulsion laser sur la taille des particules, pour différentes concentrations en silane. Dans chaque cas, la puissance laser moyenne était maintenue constante.
Figure modifiée à partir de [80].

Un mot sur les phénomènes d'agglomérations

Comme dans la plupart des procédés de combustion, les particules synthétisées par pyrolyse laser se présentent sous la forme d'agglomérats de sphérules primaires. Le processus d'agglomération a lieu idéalement après celui de croissance des particules primaires. En pyrolyse laser, les deux processus sont préférentiellement découplés en se servant du fait que la zone de réaction avec les précurseurs est très localisée dans le volume d'interaction avec le laser. Le faisceau laser est focalisé par deux lentilles cylindriques dont les plans de focalisation sont croisés de manière à pouvoir ajuster les dimensions horizontale et verticale de la tache focale (voir section 1.3 de ce chapitre). De cette manière, le temps de résidence des précurseurs est rendu aussi court que possible (hauteur de la tache focale de l'ordre de la limite de diffraction du faisceau laser) de manière à maximiser l'intensité du laser dans la zone de réaction. Il est possible également de choisir une largeur de tache au niveau de la zone de réaction bien plus importante que la limite de diffraction en décalant la lentille correspondante à une distance calculée. On peut alors optimiser cette largeur de tache de manière à recouvrir la totalité du flux gazeux en sortie de buse d'injection.

Pour un diamètre de buse d'injection de 2 mm, nous avons choisi une largeur de tache au niveau de la zone de réaction de 3 mm. Le volume d'interaction est donc dans ce cas de forme plate (voir section 1.3 de ce chapitre). Dans le choix des paramètres de synthèse, on cherche ainsi à ce que la zone de formation des particules soit aussi confondue que possible avec la zone de réaction avec le laser. De cette manière, le temps de croissance des particules est parfaitement maîtrisé et aussi court que possible. C'est une condition nécessaire à la synthèse de nanoparticules primaire de silicium de petite taille (de l'ordre de quelques nm).

En rendant le temps de croissance très court (de l'ordre de 0,5 ms), on ne laisse pas le temps aux nanoparticules primaires de s'agglomérer pendant leur croissance. Ces nanoparticules primaires subissent une trempe thermique qui stoppe leur croissance en sortant de la zone d'interaction. L'agglomération de ces particules primaires entre elles ne se produit donc que dans une zone plus froide où elles ne risquent plus de coalescer. Les agglomérats sont donc formés de particules primaires individuelles qui peuvent être désagglomérées en suspension par un traitement aux ultrasons. La distinction est faite ici entre les agglomérats de

nanoparticules et les agrégats de nanoparticules [81] dont les composants sont liés par des liaisons covalentes fortes. Dans notre cas, les particules primaires sont liées entre elles par des forces faibles de type Van der Waals. Les agglomérats sont formés par collisions des particules primaires entre-elles dans le flux gazeux. Ce type d'agglomération est limité par la diffusion, ce qui implique que la taille des agglomérats (nombre moyen de particules primaires contenues dans l'agglomérat) dépend essentiellement de la concentration volumique locale de nanoparticules dans le gaz. Il est très délicat d'estimer la concentration volumique en particules en sortie de synthèse car, même si on connaît le taux de production en masse de particules et la taille des particules primaires, il est difficile de mesurer le volume qu'elles occupent dans ce type de réacteur sans parois. La taille des agglomérats est donc difficile à estimer a priori. Nous verrons que les observations MET montrent clairement une agglomération de type « chaînette », couramment observée dans les suies formées par combustion. Ces agglomérats sont dits de type fractals car ils ont une structure présentant une autosimilarité dans une gamme donnée de taille. Si on fait l'approximation raisonnable qu'ils sont tous constitués de particules primaires sphériques identiques, il existe alors un lien entre le nombre N de particules primaires par agglomérat et leur rayon de gyration R_g :

$$N = k_0 \left(\frac{R_g}{R_p} \right)^{D_f}$$

Où k_0 est un préfacteur d'échelle, R_p est le rayon d'une particule primaire et D_f est la dimension fractale, définissant la compacité de l'agglomérat. Bien que cette relation soit fondamentale pour la définition de tels agglomérats de type fractal, elle ne présente que leur aspect géométrique, le rayon R_g étant une position moyenne des particules par rapport au barycentre de l'agglomérat. Dans de nombreuses situations, on cherche à connaître ou à mesurer leurs propriétés de mobilité. Par exemple, la mesure de leur taille par SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) donne un rayon de mobilité R_m . De nombreuses recherches ont été menées pour établir les liens entre géométrie et mobilité [82,83]. En régime continu, le lien entre le rayon de gyration et le rayon de mobilité est estimé par la relation :

$$R_m = \beta \cdot R_g$$

Où β est un coefficient constant, en régime continu, permettant de relier la géométrie de l'agglomérat avec sa mobilité.

Dans le cas d'une agglomération limitée par la diffusion, la plupart des résultats expérimentaux, supportés par différentes théories, donnent $\beta = 0.70$, $D_f = 1.75$ et $k_0 = 1.3$ [82].

1.2. La pulvérisation cathodique magnétron

Le principe de la pulvérisation cathodique est relativement simple et repose sur la génération d'un plasma entre 2 électrodes. Le matériau que l'on souhaite déposer est placé au niveau de la cathode (sous forme d'une cible de quelques millimètres d'épaisseur), tandis que le substrat se trouve à l'anode. Un champ électrique permet de générer le plasma à partir d'un gaz diélectrique par ionisation des espèces constitutives de ce gaz. Le plasma est dit non réactif dans le cas de l'utilisation d'un gaz neutre (typiquement de l'argon), ou réactif si ce gaz réagit avec les espèces arrachées de la cible (H_2 , O_2 , CH_4 , N_2 ...). Les ions énergétiques du plasma, accélérés par la différence de potentiel appliquée entre les électrodes, viennent impacter la cible arrachant certains atomes ou groupes d'atomes (cf figure 33 a). Ces espèces ont une énergie cinétique de quelques dizaines d'électronvolts ce qui est suffisant pour leur permettre d'atteindre le substrat (situé à quelques centimètres de la cible). L'architecture générale d'un bâti de pulvérisation cathodique est schématisée sur la figure ci-dessous.

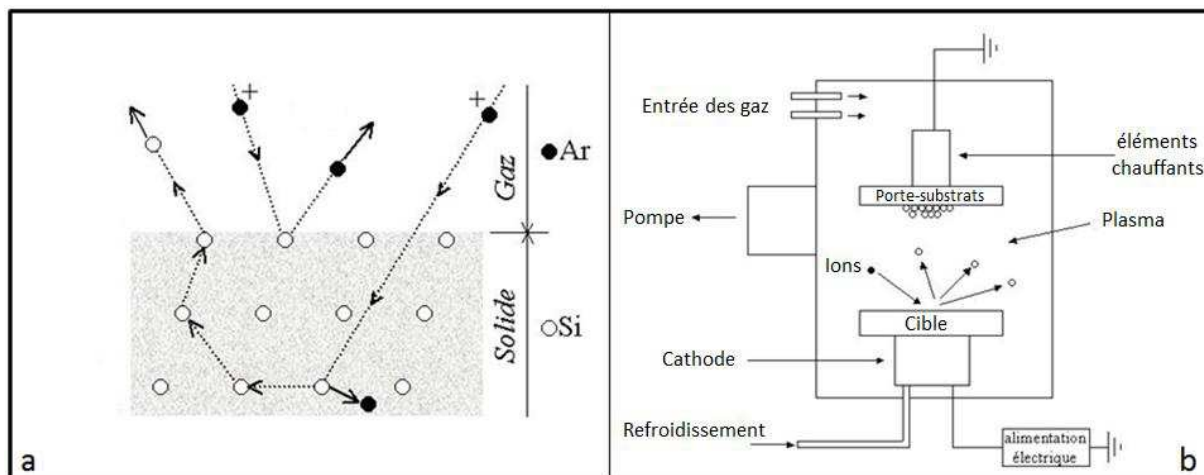


Figure 33 : mécanismes d'éjection des atomes de la cible (a) et schéma d'un dispositif typique (b).
Modifiée à partir de [24].

Cette méthode de dépôt est couramment utilisée de nos jours, et la possibilité de transférer aisément des conditions obtenues sur de petites surfaces vers de plus grands objets en fait

un procédé très utilisé dans l'industrie. La diversité des configurations possibles a grandement participé à rendre cette technique incontournable dans de nombreux domaines d'applications [84] [85] [86]. L'ensemble de ces possibilités ne sera pas décrit dans le présent manuscrit. En revanche nous nous intéresserons à deux configurations classiques de la pulvérisation cathodique : la génératrice radiofréquence, et le magnétron. En effet, dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé un dispositif de pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence, puisqu'il est particulièrement adapté au dépôt en couches minces de matériaux réfractaires et isolants.

L'utilisation d'un courant alternatif (champ radiofréquence cadencé à 13,56 MHz) plutôt qu'un courant continu est indispensable dans le cas de l'utilisation d'une cible isolante. En effet, si la cible est constituée par un matériau diélectrique, les ions vont avoir tendance à s'accumuler à la surface de celle-ci générant ainsi un potentiel positif qui va finir par annuler la différence de potentiel entre les électrodes et entraîner l'interruption du processus de pulvérisation. Toutefois Il est important de signaler que l'utilisation d'un générateur alternatif est préférentiellement évitée puisque cela diminue le rendement de pulvérisation par rapport à un générateur continu. Par exemple, un dépôt de silice par pulvérisation peut se faire en partant d'une cible de silicium sous atmosphère réactive d'oxygène. Dans notre cas, un plasma réactif d'oxygène est prohibé puisque cela entraînerait l'oxydation des np-Si, et donc l'utilisation d'un générateur de courant alternatif est obligatoire afin de pulvériser la cible de silice.

La technologie magnétron, quant à elle, consiste en l'ajout d'aimants concentriques de polarités inverses en tête de cathode afin de générer des lignes de champ magnétique au voisinage de la surface de la cible. Les électrons adoptent une trajectoire hélicoïdale autour des lignes de champ, ce qui augmente leur temps de résidence au voisinage de la cible. En conséquence, l'ionisation des atomes d'argon est plus efficace (puisque la probabilité des collisions Ar/e^- est plus grande), le nombre d'ions Ar^+ est donc plus important ce qui a pour effet d'augmenter le taux de pulvérisation de la cible. La cathode magnétron vient ainsi contrebalancer l'effet néfaste du générateur alternatif sur le taux de pulvérisation.

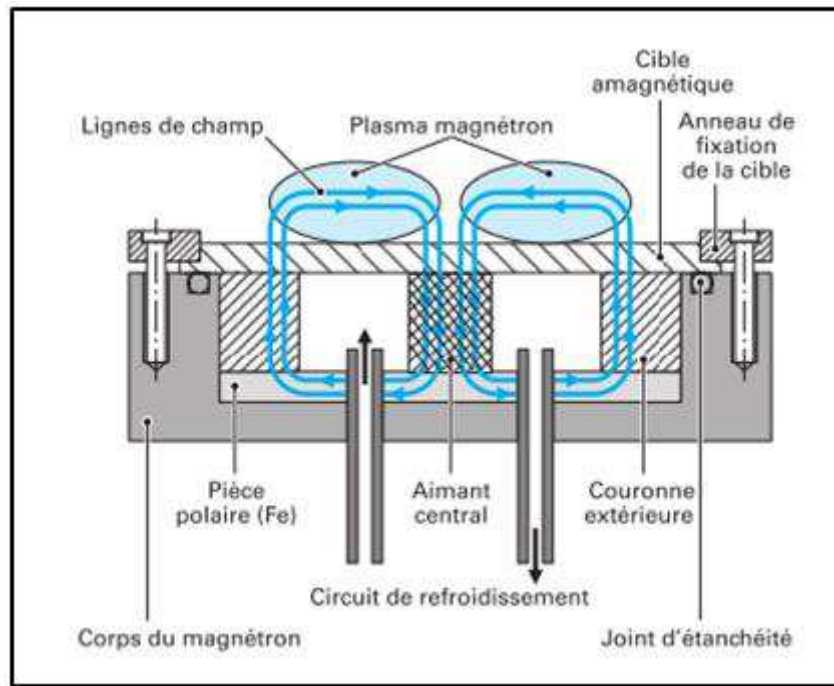


Figure 34 : schéma du principe de fonctionnement du dispositif magnétron. Tiré de [87].

En pratique, pour une cible donnée, la vitesse de dépôt et la structure des dépôts obtenus dépendent principalement de 3 paramètres : la distance inter-électrodes, la pression dans l'enceinte de pulvérisation, et la puissance RF.

Idéalement, la distance entre les électrodes doit être supérieure au libre parcours moyen des électrons (afin d'éviter que ceux-ci ne bombardent la couche en croissance) mais inférieure à celui des espèces pulvérisées, de manière à obtenir une vitesse de dépôt importante. La pression dans l'enceinte de pulvérisation, proportionnelle à la quantité de gaz introduite, influe directement sur la fréquence des collisions entre les différentes espèces présentes dans le plasma (électrons, ions, atomes, clusters...). Ainsi c'est la pression de travail qui détermine le libre parcours moyen des électrons mais aussi celui des espèces pulvérisées. Plus la pression est élevée plus le taux de pulvérisation est important, et donc plus la vitesse de dépôt est grande. Cependant, au-delà d'une certaine valeur (fonction de la nature du gaz et de la cible utilisée), la pression vient limiter fortement le libre parcours moyen des espèces arrachées de la cible et diminue ainsi la vitesse de dépôt de la couche.

Le dispositif de pulvérisation cathodique magnétron utilisé au cours de ce travail provient de la société Kurt J. Lesker, il est composé d'un générateur radiofréquence (RF à 13.56 MHz)

R301 relié à un boîtier d'adaptation d'impédance automatique MC2. Tout le bâti est relié à la masse, seule la cathode de deux pouces est portée au potentiel RF. Les cibles utilisées (Neyco) font deux pouces de diamètre et 25 à 50 millimètres d'épaisseur. Le plasma est généré à partir d'Ar introduit à des pressions allant de 10^{-3} mbar à 10^{-2} mbar pour une puissance variant de 50 W à 150 W.

1.3. Description du dispositif de couplage utilisé au LFP

Le développement du dispositif de couplage pyrolyse-pulvérisation répond au besoin de pouvoir élaborer des couches nanocomposites avec beaucoup plus de liberté que par la méthode de précipitation habituellement utilisée (voir chapitre I section 1.4). Notons que notre procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet dont l'activité inventive repose principalement sur le couplage de deux techniques connues de dépôt sous vide pour l'élaboration en une seule étape de matériaux nanostructurés [88]. Pour la synthèse des nanoparticules, les techniques envisagées sont par exemple la pyrolyse laser ou la combustion, mais des suspensions de nanoparticules préalablement synthétisées sont également utilisables. La matrice, quant à elle, peut être réalisée par des méthodes de dépôt classiques comme la pulvérisation cathodique ou la PECVD. Leur couplage est a priori impossible à cause d'une incompatibilité technique portant sur les gammes de pressions utilisables par ces techniques ou sur le mélange des précurseurs gazeux. La levée de cette incompatibilité technique passe par la création d'un jet supersonique de nanoparticules permettant de transférer ces dernières d'une enceinte source vers une enceinte de dépôt, les conditions de travail dans ces deux enceintes étant alors complètement indépendantes. L'énergie cinétique apportée aux particules par la détente supersonique est alors suffisante pour leur permettre de traverser une enceinte de dépôt où règne une pression supérieure à celle de la chambre ayant servi à créer la détente supersonique. Elles seront alors déposées simultanément avec la matrice dans cette enceinte de dépôt.

La figure suivante présente le dispositif de couplage pyrolyse/magnétron.

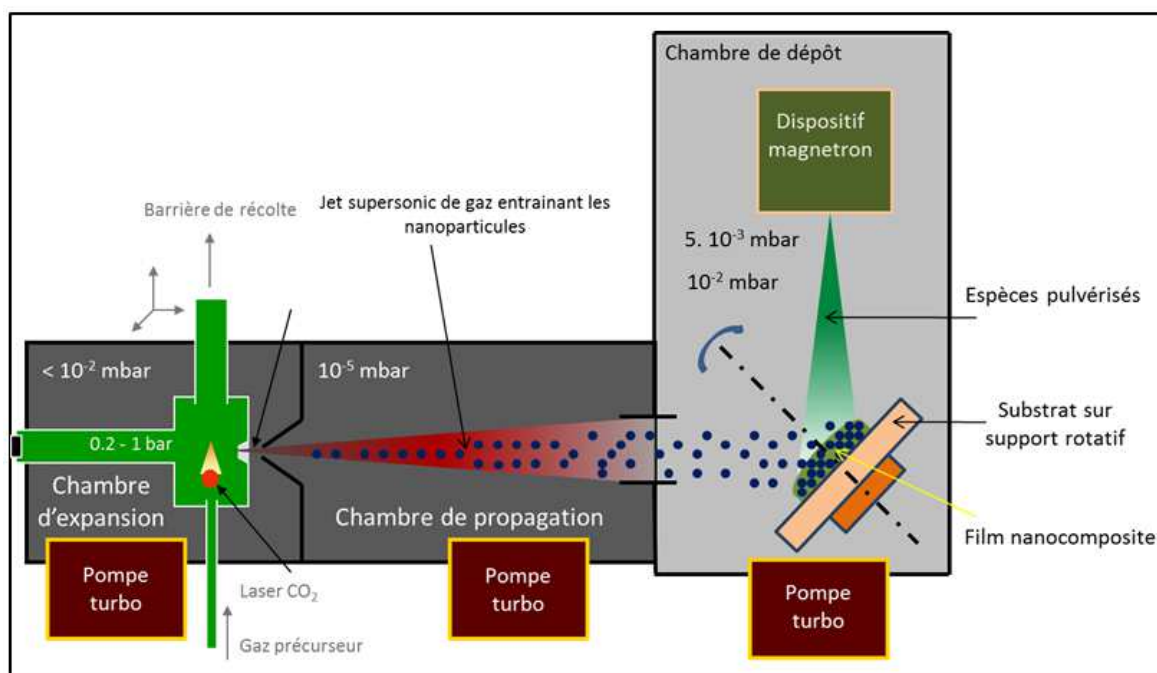
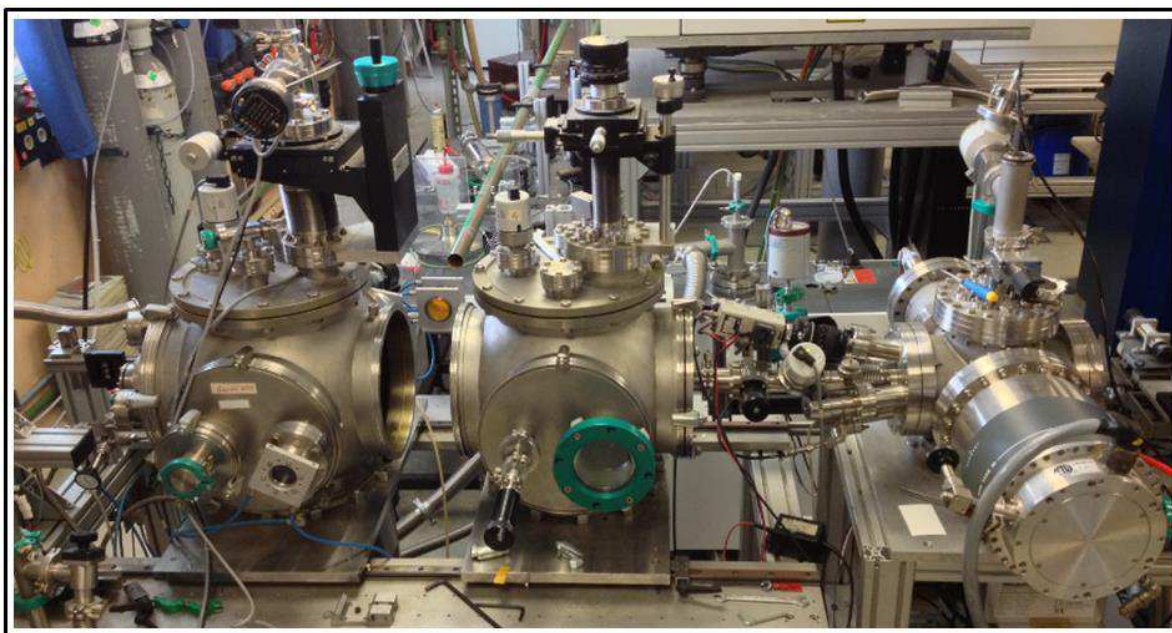


Figure 35 : photographie du dispositif de couplage pyrolyse laser / pulvérisation magnétron développé au LFP (en haut), schéma de principe du dispositif de couplage (en bas).

Ce dispositif est constitué de trois chambres :

(1) La chambre d'expansion dans laquelle se situe le réacteur de pyrolyse. La communication entre ces deux enceintes est assurée via une tuyère divergente (dimensions sur la figure 36). La pression dans l'enceinte de pyrolyse peut être ajustée via une vanne de régulation. Typiquement, dans le cadre de ce travail, la pression était fixée à 120 Torr (valeur dictée par

la taille souhaitée des np-Si). La pression dans la chambre d'expansion dépend des conditions de débit et de la taille de l'orifice de la tuyère ; elle se situe entre 10^{-2} et 10^{-3} mbar. D'après la conception initiale du bâti, l'axe de l'orifice de la tuyère est exactement à 90° de l'axe passant par le centre de la buse d'injection des précurseurs pour la pyrolyse comme le montre le schéma en figure 36.

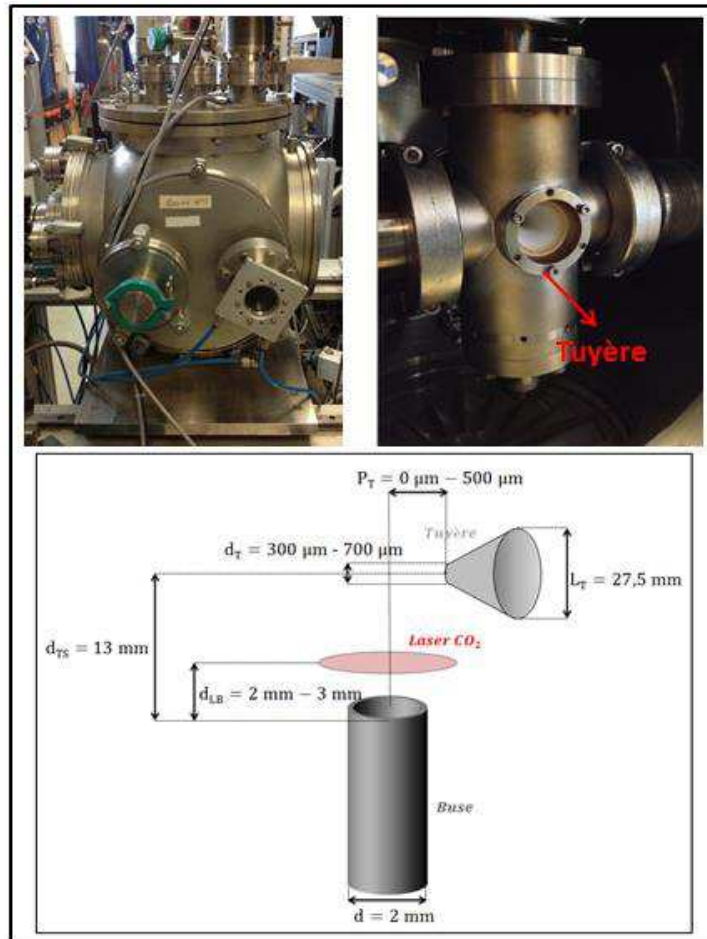


Figure 36 : photographies de la chambre d'expansion (en haut à gauche), et du réacteur de pyrolyse situé à l'intérieur (en haut à droite). Représentation schématique du système buse-tuyère (en bas).

La buse est directement intégrée au réacteur de pyrolyse, et la tuyère vient se placer dans un emplacement fixe prévu à cet effet. En conséquence, la position de l'une par rapport à l'autre est difficilement modifiable. Nous y reviendrons après, mais notons ici que la tuyère peut être reculée de quelques centaines de microns. Le réacteur de pyrolyse peut être déplacé à l'intérieur de la chambre d'expansion. Enfin, la position du laser peut, elle aussi, être modifiée dans une large mesure grâce au couple de lentilles cylindriques montées sur supports amovibles servant à la focalisation du laser (cf figure 31).

Au-dessus de cette enceinte, une ampoule en verre contient la barrière de collecte des np-Si. Lors des premières synthèses un système d'échantillonnage rapide, constitué d'un piston à air comprimé au bout duquel il est possible de fixer une grille MET, a été disposé juste en aval de l'ampoule de récolte. Son utilisation permet de récolter les np-Si correspondants à un jeu de paramètres donné sur une grille MET.

(2) La chambre de propagation (figure 37) dans laquelle, comme son nom l'indique, le jet supersonique de gaz contenant les nanoparticules de silicium se propage. Elle est reliée à la chambre d'expansion par l'écorceur (24 mm de longueur, 22 mm de diamètre à la base, 800 μm de diamètre en bout) dont la position est totalement fixe. La pression dans cette enceinte est maintenue à une valeur de quelques 10^{-5} mbar en présence du jet supersonique via la pompe turbo moléculaire. En outre, ce réacteur nous sert aussi de chambre de diagnostic. En effet, une micro-balance à quartz permet de s'assurer de l'extraction des particules au travers de l'écorceur, et une plaque quadrillée transparente permet de vérifier le bon alignement entre le faisceau de particules et le diaphragme situé à l'entrée de la chambre de dépôt. Enfin, une petite plaque métallique sur laquelle il est possible de fixer tout type de substrat ou même des grilles MET offre la possibilité d'effectuer des dépôts de np-Si et d'analyser les caractéristiques des particules extraites. Ces trois pièces sont évidemment montées sur des supports amovibles en cours d'expérience ce qui permet de les placer dans le faisceau supersonique, ou au contraire de les retirer afin de laisser les np-Si se propager jusqu'à la chambre de dépôt.

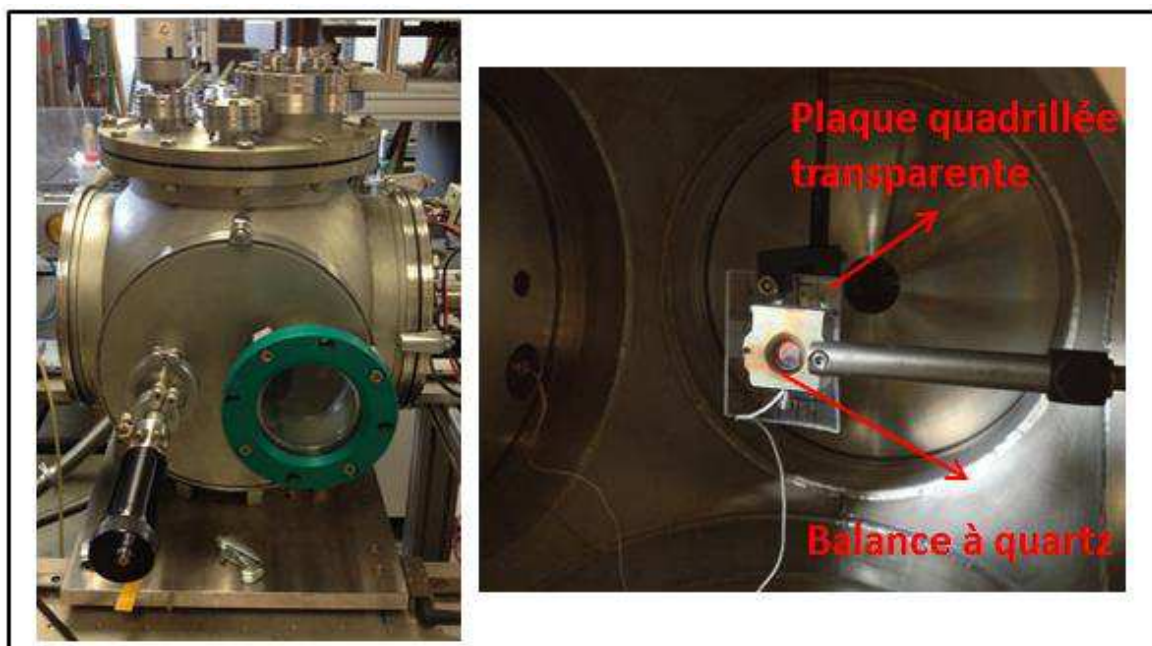


Figure 37 : photographies de la chambre de propagation, de l'extérieur (à gauche), de l'intérieur (à droite).

(3) Le troisième réacteur (figure 38) est appelé « chambre de dépôt » puisque c'est à l'intérieur de celui-ci que l'on va pouvoir effectuer le dépôt de la couche nanocomposite. A cet effet, il contient la cathode de pulvérisation magnétron, et le porte substrat, monté sur support rotatif, qui fait office d'anode. La distance entre les deux électrodes peut être modifiée en approchant, ou en reculant la cathode. Un système de pompage primaire associé à une pompe turbomoléculaire permet d'obtenir, à l'intérieur de cette chambre, un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar. L'injection d'argon dans l'enceinte se fait via une vanne pointeau ce qui permet de régler la pression de manière extrêmement précise. La gamme de pression qui a été étudiée dans le cadre de ce travail de thèse s'étend de 5.10^{-3} à 10^{-1} mbar.

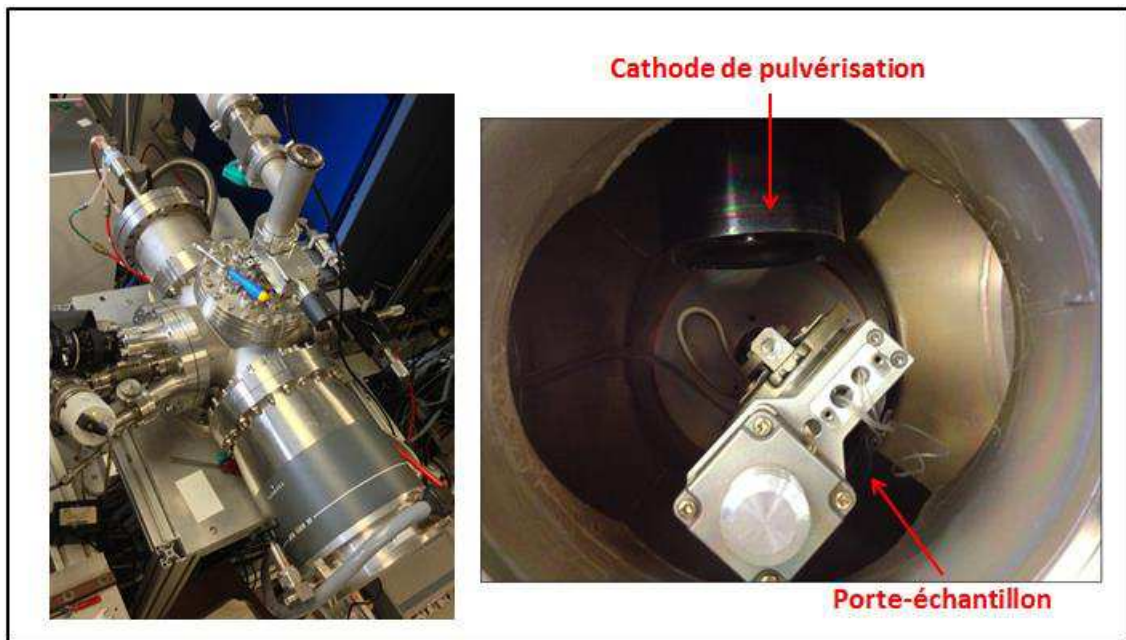


Figure 38 : photographies de la chambre de dépôt, de l'extérieur (à gauche), de l'intérieur (à droite).

Signalons que l'alignement de l'ensemble du dispositif (tuyère-écorceur-porte substrat), essentiel pour pouvoir déposer les np-Si, est extrêmement délicat. Pour ce faire un laser hélium-néon a été installé à l'arrière du 3^{ème} réacteur, traversant ainsi l'ensemble des chambres à vide. L'alignement est considéré comme bon lorsque le laser passe au travers du hublot de la chambre de dépôt, par le centre du porte-substrat, par le diaphragme, l'écorceur, la tuyère, et vient finalement former une tâche au centre du hublot d'entrée du réacteur de pyrolyse. Enfin, une caméra vidéo CCD munie d'un objectif (BASLER A102f) offre la possibilité de visualiser le dépôt en temps réel.

Concernant la gestion des gaz, l'utilisation des gaz précurseurs de dopants (phosphine et diborane) hautement toxiques a nécessité la mise en place d'un système dédié constitué d'une armoire ventilée spécifique et d'un dispositif de traitement des effluents (DELATECH).

2. Les méthodes de caractérisations

2.1. Les techniques d'analyse spectroscopiques

2.1.1. La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique

La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE), est une technique extrêmement puissante pour l'analyse des espèces magnétiquement actives et de leur environnement. Elle repose sur la capacité d'un système paramagnétique (défauts spécifiques, radicaux, complexes métalliques,...) à absorber une onde électromagnétique lorsque celui-ci est placé dans un champ magnétique particulier. La RPE est particulièrement adaptée pour l'étude des électrons non-appariés puisqu'ils présentent un spin $S=1/2$ auquel est associé un moment magnétique $\vec{\mu}$. La relation qui lie ces deux grandeurs est la suivante :

$$\vec{\mu} = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} \right) \vec{S} = -g\beta_e \vec{S}$$

Où h est la constante de Planck, γ le rapport gyromagnétique, β_e le magnéton de Bohr ($9,27 \cdot 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$), et g le facteur de Landé.

Dans ce cas, l'application d'un champ magnétique extérieur entraîne une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques connue sous le nom d'effet Zeeman électronique (cf figure 39).

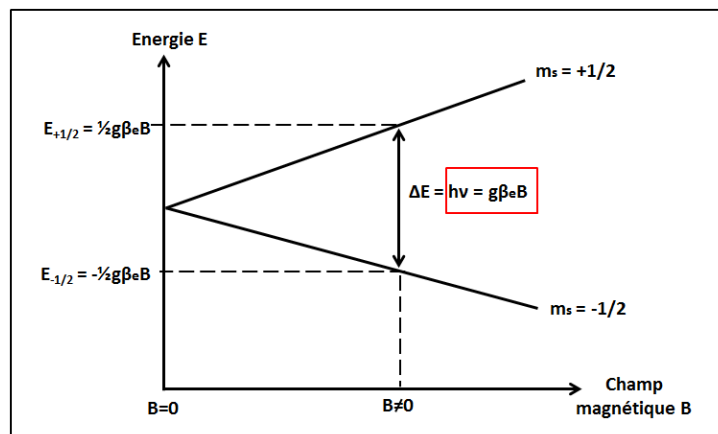


Figure 39 : schéma de la levée de dégénérescence d'une espèce de spin $\frac{1}{2}$ soumise à un champ électrique.

Lorsque l'électron est soumis à un champ magnétique de direction fixe, deux états d'énergies $E_{+1/2}$ et $E_{-1/2}$ lui sont permis selon que son moment magnétique est parallèle ($m_s =$

+1/2) ou antiparallèle ($m_s = -1/2$). Un champ électromagnétique \vec{H} perpendiculaire à \vec{B} peut donc induire une transition entre ces deux niveaux d'énergie si sa fréquence (ν) est telle que :

$$h\nu = g\beta_e B$$

Cette relation constitue la condition de la résonance paramagnétique électronique.

En pratique, la fréquence est généralement fixée et l'on fait varier le champ magnétique jusqu'à observer le phénomène de résonance. Par ailleurs, c'est préférentiellement la dérivée de la courbe d'absorption qui est utilisée.

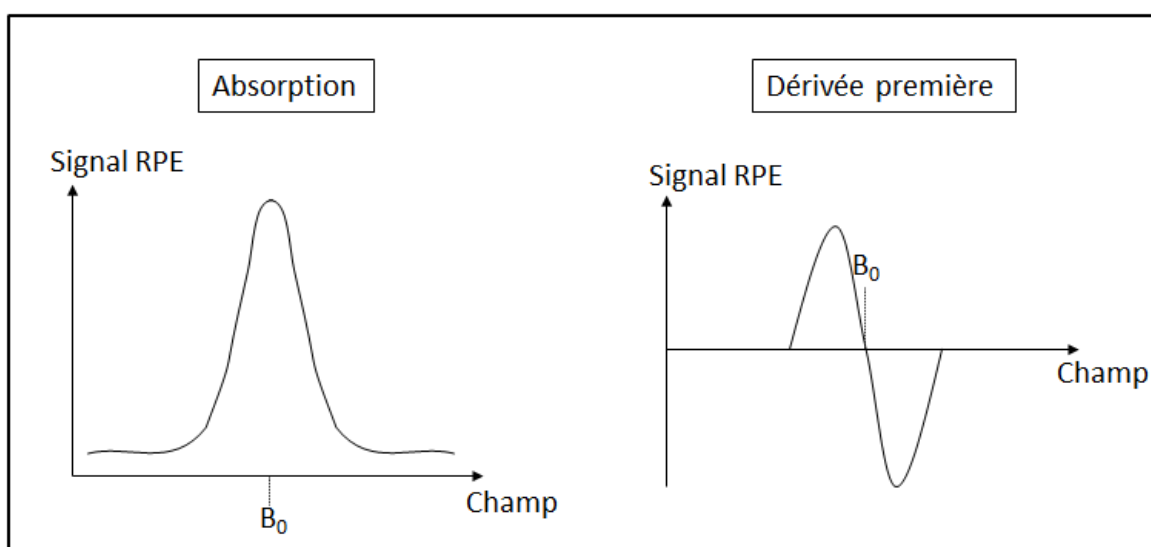


Figure 40 : représentation des spectres obtenus par spectroscopie RPE. Signal mesuré en détection directe (à gauche), et en détection synchrone (à droite).

Parmi les paramètres nécessaires à l'interprétation exhaustive des spectres de RPE, le facteur de Landé (g) est sans doute le plus déterminant. Il est obtenu via l'équation de la condition de résonance, et correspond à la position du signal résonant. Il est caractéristique de l'entité paramagnétique observée puisqu'il est indépendant de toutes interactions hyperfines pouvant avoir lieu par ailleurs. Plus précisément, les variations de g traduisent le couplage entre le moment cinétique orbitalaire L et le moment cinétique de spin S de l'électron. De fait, il est représenté par le tenseur $[g]$, possiblement anisotrope, dont les contributions peuvent ainsi prendre des valeurs différentes. Dans l'étude qui nous intéresse,

portant sur les np-Si et plus particulièrement sur le dopage de ces objets, le tableau ci-dessous reprend les valeurs de g classiques des espèces les plus importantes.

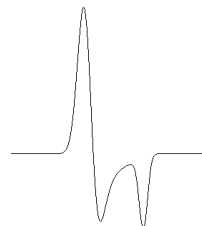
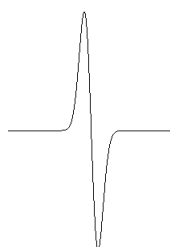
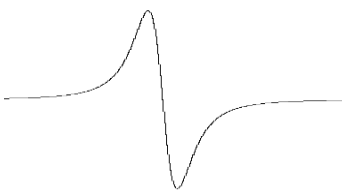
	Valeurs de g	Allure du signal RPE correspondant
Liaisons pendantes de types « Pb centers » <i>Elles sont généralement observées à l'interface Si/SiO₂ [89,90]</i>	$g_{\text{para}}=2,002\pm0,005$ $g_{\text{perp}}=2,008\pm0,005$	
Liaisons pendantes de types « D states » <i>Elles sont généralement observées dans le silicium amorphe hydrogéné ou dans le silicium polycrystallin [91].</i>	$g_{\text{para}}=2,0055\pm0,005$	
Electrons libres provenant des atomes de phosphore en position active [92]	$g_{\text{para}}=1,998\pm0,005$	

Tableau 1 : valeurs classiques de g pour trois espèces d'intérêt lors de l'analyse RPE de np-Si dopées, et allures des signaux correspondants.

Tous les spectres ont été réalisés par V. Maurel (INAC/SCIB/LRM), au CEA de Grenoble. Le spectromètre utilisé est un Brüker EMX, l'acquisition des spectres se fait avec le logiciel winEPR, et le logiciel libre Easyspin [93] permet de les analyser. Les micro-ondes utilisées ont une puissance de 2 mW et une fréquence de 9,657 GHz. L'acquisition des spectres se fait en prenant un champ central de 3440 G, avec une largeur de champ qui varie selon les espèces attendues (par exemple, pour les np-Si non-dopées cette largeur de champ vaut 200 G). Des mesures ont été réalisées à température ambiante et d'autres à 40 K.

2.1.2. La spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman repose sur l'interaction entre les photons d'une radiation monochromatique et les phonons optiques parcourant le matériau considéré. L'effet Raman correspond à la diffusion inélastique des photons incidents par les phonons optiques du réseau. L'écart des fréquences entre les photons incidents et diffusés, appelé le déplacement Raman, renseigne à la fois sur le matériau mais aussi sur sa structure. Notons que la diffusion inélastique donne lieu à deux contributions selon que l'énergie du phonon est ajoutée (transition Stokes) ou retirée (transition anti-Stokes) à celle du photon incident. Cependant seules les raies Stokes, plus intenses, sont étudiées lors d'une mesure Raman.

Cette technique spectroscopique permet de différencier les composantes amorphes et cristallines d'un échantillon de silicium. Ainsi le pic associé au cristal de silicium est Lorentzien et possède un déplacement Raman d'environ 520 cm^{-1} , tandis le a-Si se traduit principalement par la présence d'une bande Gaussienne intense autour de 480 cm^{-1} . Dans le poly-Si, où ces deux composantes coexistent, le pic Lorentzien correspondant au c-Si présente une légère asymétrie aux basses fréquences ; celle-ci provenant des phénomènes de diffusion induits, principalement, par la distribution en taille des cristallites [94].[95] La fraction cristalline d'un tel échantillon peut être déterminée par un modèle simple basé sur le rapport des aires des pics attribués à l'amorphe et au cristal. En revanche, dans le cas des np-Si, on observe un élargissement ainsi qu'un décalage du pic c-Si vers les plus basses fréquences [96].

Lorsque le cristal est à l'échelle nanométrique, les phonons sont confinés et il n'est plus possible de considérer qu'ils se propagent infiniment selon les directions du cristal. Afin de rendre compte de ces effets de bords, différents modèles permettant de remonter à la taille du cœur cristallin des np-Si en fonction de l'écart entre le déplacement Raman relatif au c-Si des np-Si et celui du silicium massif (environ 520 cm^{-1}) ont été proposés. Des informations précises sur ces modèles sont données dans la littérature [96,97]. Le modèle, couramment utilisé et développé à l'origine par Richter, Wang et Ley [96], s'écrit :

$$\Delta w_{RWLM} = -52,3. \left(\frac{0.543}{d} \right)^{1,586}$$

Avec d le diamètre des nanocristaux en nm, et Δw l'écart des déplacements Raman en cm^{-1} .

Les mesures Raman ont été effectuées au moyen du spectromètre Renishaw (Invia Reflex) du SIS2M (CEA Saclay) ; Le logiciel d'acquisition et de traitement Wire a été utilisé. La source lumineuse est un laser Nd :YAG émettant à 532 nm focalisé par un microscope optique. L'échantillon peut ainsi être observé afin de déterminer précisément la zone à analyser. Typiquement, nous avons utilisé un objectif 50x pour une surface analysée de 3 μm de diamètre. Une puissance de travail relativement faible de 50 mW a été fixée afin d'éviter une modification de la structure des np-Si. La gamme de mesure était généralement de 300 cm^{-1} à 800 cm^{-1} pour un temps d'acquisition d'environ 10 secondes. Un échantillon en silicium monocristallin pris comme référence nous a donné un déplacement Raman de 520,1 cm^{-1} pour le pic c-Si.

2.1.3. La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La technique FTIR repose sur l'absorption résonnante des photons de la gamme infrarouge par les liaisons hétéropolaires de l'échantillon analysé. Le phénomène d'absorption se traduit par une vibration caractéristique du moment dipolaire de la liaison considérée. En fonction de leur nature et de leur environnement, les liaisons peuvent présenter une ou plusieurs bandes d'absorption dont la fréquence est propre à la fois à la liaison mais aussi au mode vibratoire mis en jeu. Ces différents modes sont représentés schématiquement sur la figure suivante.

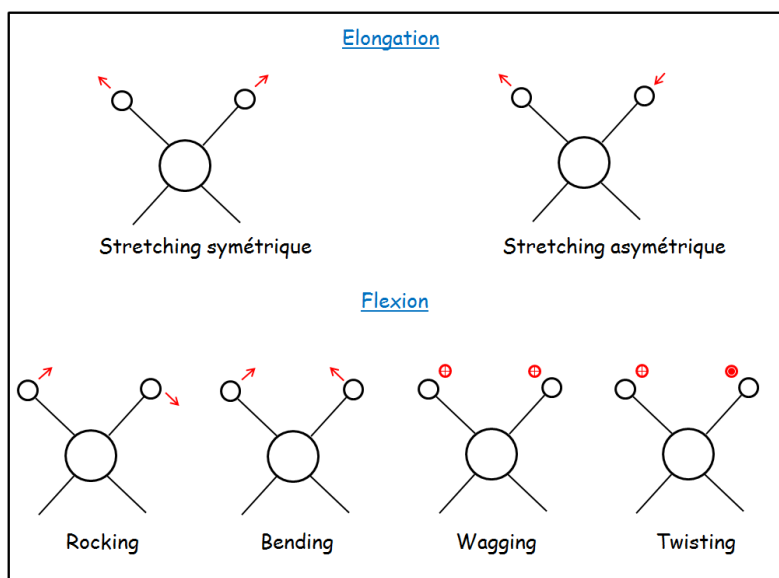


Figure 41 : représentation schématique des différents modes de vibrations, potentiellement actifs, d'une liaison hétéropolaire. Pour des raisons de commodité, la dénomination anglo-saxonne a été conservée.

Dans l'étude de nos np-Si par FTIR, seules les liaisons de type Si-H_n (n=1, 2, 3) ou Si-O_x (x allant de 1 à 2) seront observées. Les principaux modes de vibrations ainsi que les fréquences associées sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Liaison concernée	Mode de vibration
2250	O _y SiH _x	"Stretching"
2140	SiH ₃	"Stretching"
2105	SiH ₂	"Stretching"
2081	SiH	"Stretching"
1000-1150	SiOSi dans SiO _x	"Stretching" asymétrique
840-900	SiH ₂	"Bending"
800	SiOSi	"Stretching" symétrique
640	SiH _x	"Wagging"

Tableau 2 : fréquences (ou nombre d'ondes) associées aux principaux modes de vibrations des liaisons de surfaces des np-Si [98–102].

Les modes de vibrations correspondants aux composés SiO_x forment une bande particulièrement large à laquelle il convient de s'intéresser. Dans le cas d'une silice bien cristalline (quartz α) la bande d'absorption est bien définie et centrée autour de 1075 cm^{-1} ; elle correspond au mode de vibration « stretching » asymétrique de la liaison Si-O-Si pour laquelle l'angle de liaison est de 144° . Dans le cas d'une silice amorphe, la distribution des longueurs de liaisons interatomiques et des angles entre ces liaisons (de 120° à 180°) donne naissance à de nouveaux modes de vibration (entre 1030 cm^{-1} et 1150 cm^{-1}) qui contribuent à élargir la bande d'absorption [103]. Par ailleurs, d'autres auteurs ont mis en évidence l'influence de l'écart à la stœchiométrie ($2-x$) sur la position de cette même bande d'absorption [104]. Le tableau suivant, tiré de leurs travaux, illustre cette dépendance.

Sample	x	IR frequency (cm^{-1})
Si	0.0	940
SiO_x	1.3	1025
SiO_x	1.5	1035
SiO_x	1.8	1050
SiO_x	1.9	1060
SiO_2	2.0	1075

Figure 42 : fréquence de vibration du mode Si-O-Si « stretching » asymétrique en fonction de la stœchiométrie x de SiO_x .

Le spectromètre utilisé au laboratoire est un Perkin Elmer 2000 FT-IR. La gamme spectrale s'étend de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , et les mesures de spectroscopie d'absorption sont réalisées en transmission sur une pastille de bromure de potassium (KBr) contenant quelques pourcents en masse de np-Si.

2.1.4. La spectroscopie optique en transmission

Cette technique spectroscopique consiste en la comparaison de l'intensité lumineuse incidente, émise par une source s'étendant dans tout le domaine UV-Visible-Proche IR (200 nm à 2500 nm), et l'intensité transmise par un échantillon donné. La spectroscopie optique en transmission est particulièrement adaptée à la détermination des grandeurs optiques telles que l'indice de réfraction n ou encore le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$.

Dans le cadre de l'étude des propriétés optiques d'un matériau en couche mince, le spectre de transmission peut présenter des oscillations résultant des phénomènes d'interférences dues aux réflexions multiples au niveau des interfaces air/couche et couche/substrat (pour cela les indices de réfraction doivent être suffisamment différents). A partir de ces oscillations, Swanepoel [105] a développé un modèle permettant de remonter à l'indice de réfraction ainsi qu'à l'épaisseur de la couche étudiée. Ce modèle ne sera pas décrit ici, mais notons simplement qu'il nécessite suffisamment d'oscillations pour pouvoir être exploitable.

En regard de l'application visée, le coefficient d'absorption ainsi que le gap optique du matériau constituent deux paramètres essentiels. Le coefficient d'absorption nous renseigne sur la capacité d'une couche à absorber le rayonnement incident ; il est relié (grâce à la loi de Beer-Lambert) à l'épaisseur de la couche.

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right)$$

Où $T(\lambda)$ est la valeur de la transmittance mesurée à la longueur d'onde λ , et e représente l'épaisseur du film.

Par ailleurs, les travaux de Tauc [106] ont permis d'établir une relation entre le coefficient $\alpha(\lambda)$ et le gap optique d'un matériau semiconducteur présentant des zones amorphes.

$$\alpha(\lambda) \cdot h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

Avec $h\nu$ l'énergie des photons, E_g le gap optique du matériau, B une constante de proportionnalité, et n un coefficient égal à $\frac{1}{2}$ pour un semiconducteur à gap direct ou 2 s'il est indirect. Ainsi, dans le cas du silicium, le tracé de $(\alpha(\lambda) \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $h\nu$ nous permet de déduire une valeur de E_g en extrapolant sa valeur pour $(\alpha(\lambda) \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}} = 0$.

Le spectrophotomètre utilisé est un Perkin Elmer UV-VIS-NIR à double flux. La gamme spectrale d'étude s'étend de 200 à 2000 nm.

2.2. Les techniques de microscopie électronique

2.2.1 La microscopie électronique à transmission (MET)

A la différence des techniques de microscopie optique conventionnelles, le MET permet d'imager des objets de taille nanométrique avec une très bonne résolution. La microscopie électronique à transmission a constitué un outil indispensable de ce travail de thèse. Dans le cadre de l'optimisation de la synthèse des np-Si par pyrolyse laser, cette technique offre un moyen rapide et efficace pour déterminer la taille des particules ainsi que leur distribution.

Durant ma thèse j'ai eu accès à un microscope Philips CM12 grâce à la mise en place de la plateforme TEM-Team (DSV, CEA Saclay). La gamme de tension de travail de cet appareil s'étend de 20 kV à 120 kV ; Dans notre étude, la tension utilisée était typiquement de 80 kV. Le traitement des images est assuré par le logiciel Digitalmicrograph (GATAN).

Les clichés de MET haute résolution, présentés dans ce manuscrit, ont été réalisés par J-N. Rouzaud (laboratoire de géologie de l'ENS). Dans ce cas le microscope utilisé est un Philips CM32 fonctionnant à 200 kV.

La préparation des échantillons pour le MET se fait à partir d'une suspension très diluée (de 0,1 à 0,5 g.l⁻¹) de np-Si dans l'éthanol. La dispersion de la suspension de np-Si est assurée au moyen d'une microsonde ultra-son (Bioblock Scientific). Un état de dispersion satisfaisant est obtenu au moyen d'un traitement ultrason de 10 minutes. Ensuite, une grille en cuivre recouverte d'une peau de carbone trouée (Agar Scientific) est simplement plongée dans la solution de np-Si.

2.2.2. La microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été employée dans le but de caractériser la morphologie des couches de np-Si, libres ou encapsulées. En particulier l'observation de la tranche des dépôts donne l'épaisseur des films, et permet ainsi de remonter à une vitesse de dépôt.

Le microscope utilisé dans notre étude est un Karl Zeiss Ultra 55 à colonne Leo Gemini (groupe EdNa). La tension de travail utilisée a été de 3 kV ou 5 kV, pour des grossissements allant de 10 000 à 300 000 fois. Différents types de substrats ont été utilisés, principalement en quartz ou en mono-Si.

2.3. Les mesures électriques

Les mesures $I(V)$ permettent de suivre l'intensité du courant dans une couche en fonction de la tension appliquée aux électrodes. Dans un système de mesure 2 pointes, les micro-pointes servent à la fois à appliquer la tension et à mesurer le courant. Dans ce travail, deux types de mesures ont été effectuées selon que nous souhaitions déterminer la résistivité ou les caractéristiques PV de nos dépôts.

Pour déterminer la résistivité des couches, nous avons utilisé le dispositif de H. Perez (groupe EdNa) constitué par une station micro-pointes (Karl Suss PM5) reliée à un multimètre de type Keithley 617. Les mesures ont été réalisées sur des films déposés sur peignes interdigités en or. Les informations relatives à la géométrie de ces peignes, ainsi que le modèle permettant de déduire la valeur de résistivité de nos films, sont présentées dans le chapitre IV.

Les mesures $I(V)$ sous éclairement ont été effectuées en collaboration avec L. Tortech (IPCM, UPMC). Le dispositif de mesure est constitué d'une station micro-pointes (Casca μ -Tech RF1) reliée à un multimètre de type Keithley 2602. Le domaine de balayage en tension était typiquement de -5 V à 5 V. L'illumination est assurée par une lampe au Xénon filtrée permettant de simuler un éclairement de type AM 1.5 avec une intensité de 100 mW.cm^{-2} .

Chapitre III

Production de nanoparticules cristallines de silicium intrinsèques ou dopées : une application possible pour les encres de silicium

Depuis quelques décennies l'intérêt pour les nanoparticules de silicium n'a cessé de s'accroître. D'une part le silicium est peu cher, abondamment disponible, non toxique, ce qui explique qu'il soit largement utilisé dans les technologies actuelles. D'autre part, la possibilité de moduler ses propriétés en fonction de ses dimensions, a fait du silicium un excellent candidat pour une multitude d'applications d'avenir [107–109]. En parallèle, les technologies de dépôt par impression deviennent de plus en plus intéressantes. En effet, dans un contexte économique et environnemental sévère, la possibilité de réaliser des dispositifs électroniques ou optoélectroniques à moindres coûts (économie de matière, procédés à pression atmosphérique) à partir d'encre de np-Si apparaît comme une solution prometteuse [110].

Dans ce chapitre, nous allons rentrer véritablement dans le vif de ce travail de thèse en nous intéressant à la synthèse de nanoparticules de silicium par pyrolyse laser. Notre objectif principal est de démontrer le potentiel que présente cette technique pour l'obtention de quantités pondérables de np-Si parfaitement contrôlées pouvant servir de briques élémentaires pour une multitude d'applications ; en particulier pour la réalisation d'encre à base de nanoparticules de silicium. De fait nous nous focaliserons sur le contrôle de la taille et de la cristallinité, ainsi que sur le dopage des np-Si. La taille et le caractère cristallin sont en effet essentiels pour l'application visée puisqu'ils conditionnent la modulation du gap des np-Si, quant au dopage il est un prérequis nécessaires à la réalisation d'une jonction pn nanostructurée. Nous terminerons ce chapitre en présentant une étude préliminaire sur la mise en suspension des np-Si.

1. Optimisation de la production de nc-si par pyrolyse laser

Les premières synthèses de nanoparticules de silicium (np-Si) par pyrolyse laser au laboratoire Francis Perrin (LFP) remontent à une douzaine d'année. A cette époque, on s'intéressait à ces nano-objets principalement pour leur propriété de photoluminescence. Dès le début, la pyrolyse s'est avérée très efficace pour la synthèse de np-Si. Le laser CO₂ utilisé jusque-là était un Trumpf TLF 2400. Bien que très performant, ce laser n'offrait que 3 modes de fonctionnement : un mode continu classique (dit CW pour continuous wave) et deux modes pulsés permettant de régler uniquement la fréquence (mode F) ou les durées de montée et de pause de l'impulsion (mode T). Le nombre de paramètres laser accessibles

était de ce fait relativement restreint, et c'est majoritairement les paramètres concernant les gaz qui étaient étudiés (débits, concentrations, ...). La prise en compte de ces seuls paramètres (débits des gaz) a permis d'obtenir facilement des np-Si d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Plusieurs années de développement ont été nécessaires avant que F. Lacour [36], en 2007, démontre la possibilité de synthétiser des particules de silicium de 5 nm en diminuant la durée d'impulsion laser (et donc le temps de résidence des précurseurs dans la zone d'interaction). Depuis, la synthèse de np-Si par pyrolyse laser n'a cessé de s'améliorer (contrôle de la taille et de la distribution, taux de production,...) grâce notamment aux travaux de V. Maurice et X. Paquez [111] [112]. Le premier s'intéressait à la PL des np-Si pour leur application en tant que traceurs biologiques, X. Paquez quant à lui s'intéressait déjà à l'utilisation des np-Si dans des systèmes photovoltaïques.

Bien que la synthèse de np-Si par pyrolyse laser ait été largement améliorée au cours de ces différents travaux, l'obtention de np-Si de 5 nm bien cristallisées représentait toujours un vrai défi. C'est en particulier ce point qui a motivé l'achat d'un nouveau laser (PRC) offrant beaucoup plus de possibilités de réglages temporels. En effet, le nouveau laser présente 4 modes différents, 1 mode continu (CW) et 3 modes pulsés (GP, SP, HP), et offre de surcroît beaucoup de paramètres sur lesquels on peut jouer pour modifier les caractéristiques des pulses (durée, intensité, fréquence des impulsions laser, duty cycle (DC)...).

Ainsi, une grosse partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'étude de l'influence de ces nouveaux modes/paramètres sur les caractéristiques des np-Si (morphologie, taille, cristallinité,...), avec un objectif principal : améliorer la cristallinité des particules. Afin de déterminer le plus vite possible les conditions idéales de synthèse de nos np-Si, nous avons mis en place un système d'échantillonnage rapide (voir chapitre II section 1.3). Ce dispositif s'est tout de suite révélé extrêmement performant puisqu'il nous donnait la possibilité de balayer plusieurs jeux de paramètres en une seule synthèse. Nous allons décrire ici les plus significatives de ces synthèses en expliquant pas à pas le cheminement qui nous a finalement conduits à l'obtention des conditions optimales.

1.1. Morphologie, distribution en taille, et état d'agglomération des particules

Le système d'échantillonnage rapide permet de déposer des np-Si correspondant à un jeu de paramètres donné sur une grille MET. Ces grilles sont ensuite observées par microscopie électronique à transmission ce qui donne facilement accès à la morphologie des particules, leur état d'agglomération, et leur taille. Dans un premier temps nous nous sommes attachés à déterminer le mode laser le plus adapté à l'obtention de np-Si sphériques, si possible peu agglomérées. La figure 43 présente de manière schématique les caractéristiques des différents modes.

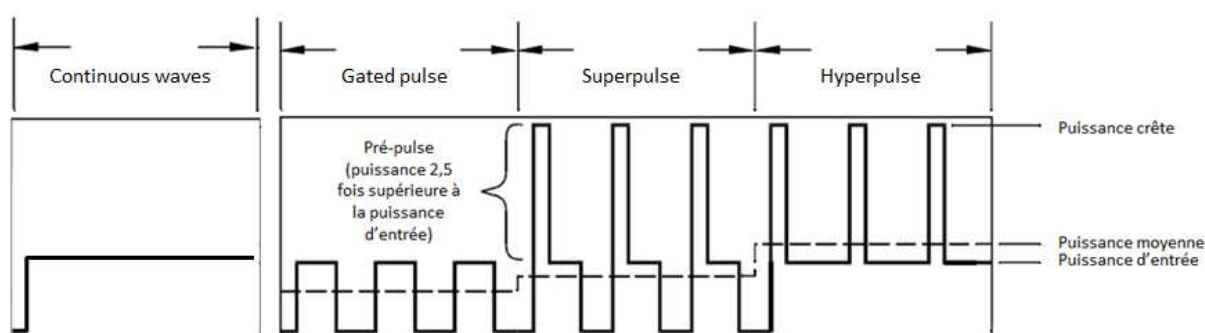


Figure 43 : schéma représentant les différents modes laser accessible grâce au laser PRC. Tirée de [113].

Lors des premières synthèses nous avons pu mettre en évidence l'influence du mode (quel que soient les paramètres propres) sur la morphologie de la flamme ; elle-même représentative du processus de germination croissance des particules. Les synthèses que nous présentons dans la suite de ce paragraphe ont été réalisées dans les conditions dites de production (débit total élevé de 700 à 800 sccm), avec une concentration volumique en silane proche de 7 %. Le laser CO₂ est focalisé tel que nous l'avons expliqué dans le chapitre II, et la pression dans le réacteur est de 140 Torr.

Le mode CW :

En premier lieu, nous nous sommes intéressés au mode CW. Ce mode étant le plus simple (seule la puissance peut être modifiée) il semblait logique d'en faire la première étape de notre étude. Sur la figure 44 nous présentons une photographie de la flamme de pyrolyse

obtenue avec le mode CW, ainsi qu'un cliché MET typique des particules obtenues avec ce mode, associé leur distribution en taille.

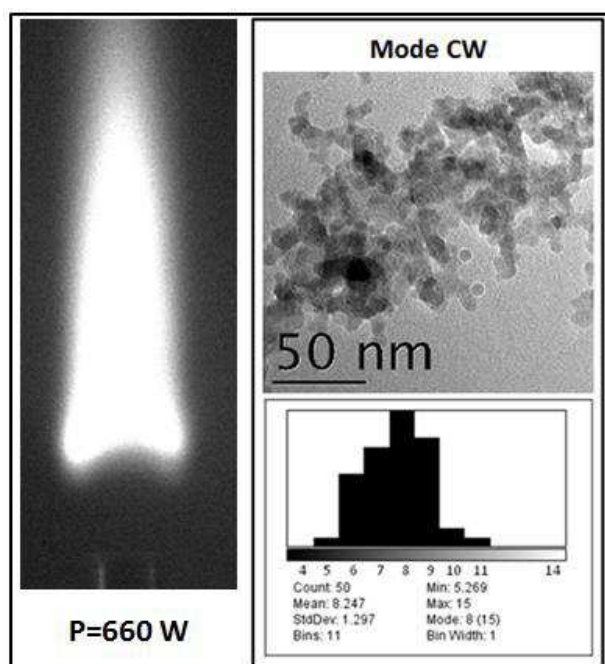


Figure 44 : photographie de flamme de pyrolyse en mode CW (à gauche). Cliché MET et distribution en taille des particules obtenues en mode CW à une puissance d'environ 660 W. Figure modifiée à partir de [80].

Avec le mode CW la flamme est très étendue. Rappelons que la flamme de pyrolyse provient très largement de l'émission thermique des particules formées, de ce fait l'intensité de la flamme dépend fortement de la quantité de particules produites dans la zone d'interaction, ainsi que de leur température. On remarque que les np-Si sont fortement agglomérées et semblent partiellement frittées. La distribution en taille des particules est relativement large, le calcul par le logiciel imageJ nous donne une déviation standard de 1,3 nm. La courbure au niveau de la base de la flamme provient simplement du profil gaussien de vitesse des gaz dans le plan du laser (cf figure 30). Comme on peut le voir sur la simulation donnant le profil de vitesse des gaz en sortie de buse, les molécules de gaz sont plus rapides à proximité de l'axe de la buse qu'au bord de celle-ci. Cet effet est simplement dû aux frottements entre les molécules de précurseurs et la paroi de la buse. Ce gradient de vitesse de passage correspond à un gradient de temps de résidence des précurseurs dans la zone d'interaction et donc à un gradient de temps de croissance. Ceci explique la distribution assez large (pour la pyrolyse laser) observée sur la population de np-Si synthétisées en CW. Cependant, cet

effet est pondéré par le fait que la zone laser parcourue par les précurseurs est plus faible sur les bords de la buse d'injection qu'au centre, à cause de la forme du faisceau laser. Il est à noter que cet effet n'est pas propre au mode laser CW mais bel et bien au réacteur de synthèse lui-même.

Globalement le mode CW s'est révélé peu intéressant pour la synthèse de nanocristaux de silicium de 5 nm. Premièrement il est difficile de descendre en dessous de 8 nm ce qui est insuffisant pour observer un effet de confinement quantique fort. Ensuite, le caractère partiellement fritté des particules entre elles représente un inconvénient majeur pour réaliser des suspensions stables. Enfin, il est évident que la distribution en taille des np-Si doit être la plus petite possible en regard de l'application PV visée (le gap optique doit être contrôlé avec précision). Notons tout de même que ce mode reste bien adapté à la synthèse de plus grosse particules (15-100 nm) en grande quantité (400 mg.h⁻¹).

Le mode GP :

Tout comme le mode CW, le mode GP était déjà accessible avec le laser Trumpf. La figure 45 présente une photographie de flamme obtenue en GP, ainsi qu'une photo MET typique des particules synthétisées avec ce mode et la distribution en taille des np-Si associée. Les conditions de synthèses sont identiques à celles utilisées au-dessus, à ceci près que le laser est pulsé. Le T_{on} était de 50 μs et le « duty cycle », défini par le rapport de T_{on} sur la période totale (T), était de 33 %.

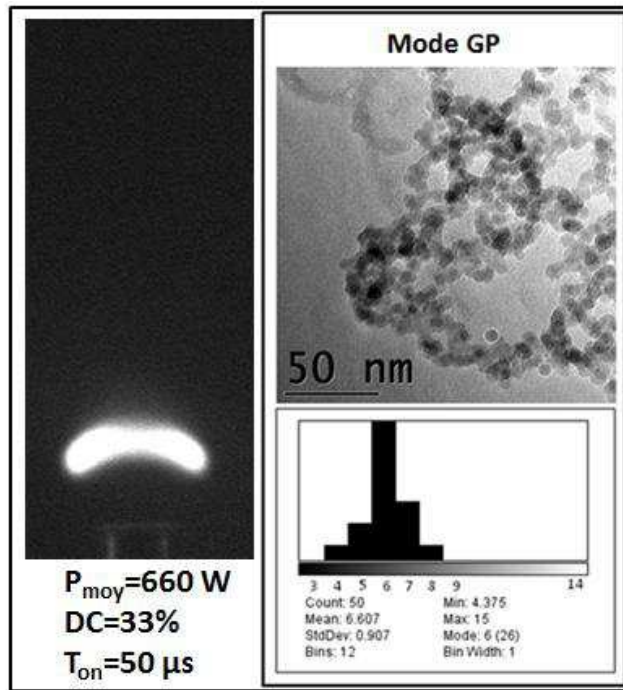


Figure 45 : photographie de flamme de pyrolyse en mode GP (à gauche). Cliché MET et distribution en taille des particules obtenues en mode GP dans ces conditions. Figure modifiée à partir de [80].

Sur la figure 45 on voit que la forme de la flamme en GP est très différente de celle obtenue en CW. Avec le mode GP la flamme est très étroite. On remarque que les particules ont l'air toutes sphériques. Leur état d'agglomération est moins compact qu'en CW, et on observe un arrangement des np-Si sous forme de chainettes. Enfin, le point le plus intéressant concerne leur distribution en taille. Il est clair que celle-ci est beaucoup plus étroite en GP qu'en CW (déviati on standard de 0,9). Ce résultat était attendu et s'explique simplement par le caractère pulsé du mode GP. En effet, si la puissance des pulses est suffisante, les molécules sont dissociées et se condensent pour former des np-Si pendant le T_{on} , mais leur croissance s'arrête brusquement lors du temps d'arrêt T_{off} . Ainsi le processus de germination croissance des particules est temporellement confiné ce qui conduit à l'obtention d'une population de particules plus homogène en taille. D'autre part, le milieu a le temps de se refroidir entre chaque pulse induisant un effet de trempe thermique sur les particules dont les tailles peuvent ainsi être contrôlées plus précisément. Notons que c'est aussi pour cette raison qu'il est plus aisé d'obtenir des très petites particules ($\approx 5 \text{ nm}$) en mode GP par rapport au mode CW.

Pour toutes les raisons que nous venons d'évoquer (état d'agglomération peu compact, distribution en taille resserrée, possibilité d'obtenir des particules de 5 nm) le mode GP est apparu comme un candidat potentiel pour la production de nos np-Si. Rappelons que ce mode était déjà celui utilisé par X. Paquez lors de ses travaux. Le problème reste la difficulté à obtenir une fraction cristalline importante mais ce point sera détaillé un peu plus loin.

Le mode HP :

Ce mode peut être vu comme la superposition de mode CW et du mode GP. Dans ce cas le laser émet un faisceau continu auquel viennent se superposer des pulses dont, ici encore, les caractéristiques peuvent être contrôlées par l'opérateur.

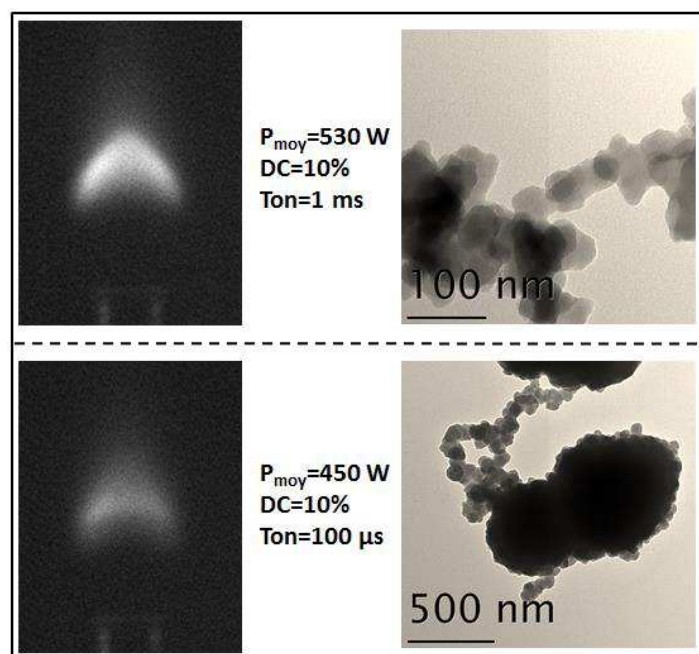


Figure 46 : photographies de flammes de pyrolyse et cliché MET associés pour deux synthèses réalisées avec le mode HP (les conditions laser sont indiquées).

Le mode HP a été écarté dès les premières synthèses. La figure 46 est éloquente, les particules sont difficilement visibles individuellement, et leur état d'agglomération extrêmement compact ne laisse aucun doute quant au frittage des particules entre elles. Aucune distribution en taille n'a raisonnablement pu être déterminée. Le fond continu du laser chauffe sensiblement le milieu, et ce même s'il est maintenu à un niveau faible. En conséquence, le temps d'arrêt T_{off} entre deux impulsions lasers ne permet pas une trempe

efficace du milieu réactionnel. Ceci se traduit par le frittage des particules, très chaudes, dès lors qu'elles collisionnent entre elles.

Le mode SP:

Le mode SP est un mode pulsé dans lequel un pré-pulse se superpose au pulse classique. L'amplitude de ce pré-pulse est toujours égale à 2,5 fois la puissance du pulse classique. Les caractéristiques temporelles de ce pré-pulse ne sont pas réglables directement, mais s'ajustent en fonction de celles du pulse normal sur lesquelles l'opérateur a un contrôle total.

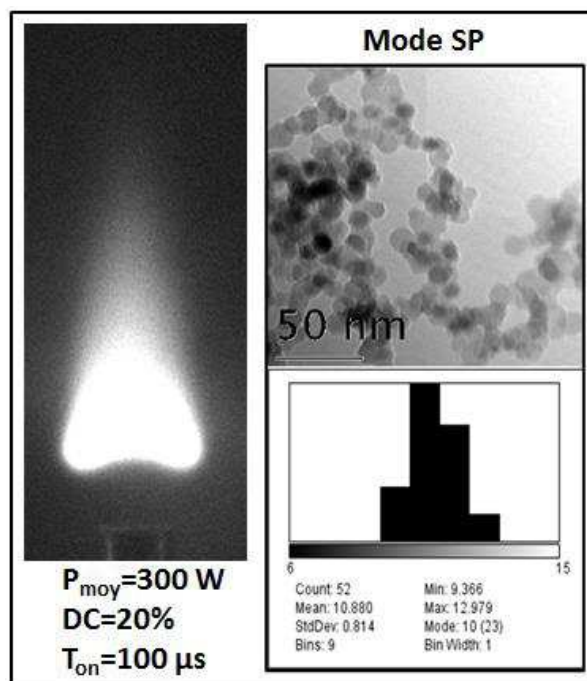


Figure 47 : photographie de flamme de pyrolyse en mode SP (à gauche).Cliché MET et distribution en taille des particules obtenues dans ces conditions (à droite).

Le mode SP s'est immédiatement révélé très prometteur. Sur l'image MET de la figure 47 on observe des particules sphériques assez bien individualisées. Ces particules s'agglomèrent sous forme de chainettes et de chapelets conduisant à des agglomérats ouverts, donc peu compacts. La distribution en taille des particules est très étroite. On mesure ici une déviation standard d'environ 0,8 nm pour une population de np-Si dont le diamètre moyen est de 11 nm.

Rappelons que dans cette étude préliminaire, l'idée était de caractériser l'influence des différents modes du laser, et plus particulièrement des deux nouveaux modes SP et HP, sur la morphologie, l'état d'agglomération, et la distribution en taille des particules. Cette étude nous a aussi permis d'identifier les modes qui se prêtaient le mieux à l'obtention de particules de 5 nm. En se basant sur ces critères, les deux seuls modes que nous avons retenus sont les modes GP et SP. Le mode GP avait déjà fait l'objet de travaux importants par X. Paquez et F. Lacour qui avaient mis en évidence une difficulté à contrôler la cristallinité des np-Si dans ces conditions. En conséquence nous nous sommes focalisés principalement sur le mode SP.

1.2. Vers des cristaux de 4 nm

Rappelons le, deux paramètres ont une influence majeure sur la taille des particules : la durée de l'interaction laser-précurseur, et la pression dans l'enceinte de pyrolyse. La durée de l'interaction laser-précurseur, bien que simple dans sa définition, est assez complexe à appréhender dans sa globalité. En effet, elle résulte d'un ensemble de paramètres que nous allons essayer de décrire ici. En premier lieu il faut considérer la zone de recouvrement laser-flux de précurseur ; celle-ci est délimitée par le recouvrement spatial du faisceau laser et du flux de gaz réactif. En première approximation, le volume d'interaction peut être vu comme un cylindre dont le diamètre serait égal au diamètre extérieur de la buse d'injection, et dont la hauteur serait celle de la tâche laser.

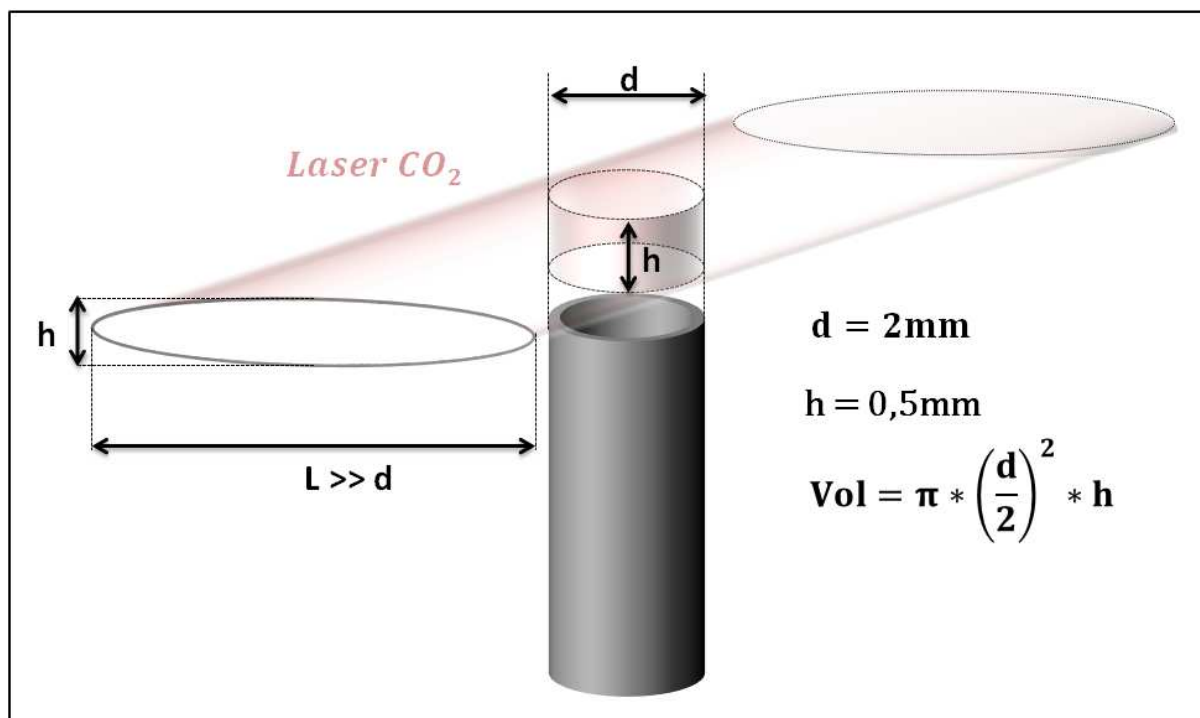


Figure 48 : représentation schématique du volume d'intersection entre le faisceau laser CO_2 et le flux de gaz émanant de la buse d'injection.

Le volume d'interaction est donc d'environ $1,6 \text{ mm}^3$.

Dans un second temps il convient de s'intéresser à la vitesse des gaz dans la zone d'interaction, celle-ci dépend du débit des gaz et de la géométrie de la buse. A partir de là on remonte aisément au temps de résidence (t_{res}) des molécules de gaz dans la zone d'interaction. En prenant comme vitesse des précurseurs 1 ms au niveau de la zone de focalisation du laser, on obtient $t_{\text{res}} = 0.5 \text{ ms}$.

Dans le cas du mode CW, ce temps de résidence correspond exactement à la durée de l'interaction laser-précurseur. En revanche pour les modes pulsés, il faut alors prendre en considération la dimension temporelle des impulsions laser. La durée d'impulsion tout d'abord, mais aussi la fréquence qui, rapportée au temps de résidence des molécules dans la zone d'interaction, définit le nombre de pulses impactant les molécules de précurseur et donc la durée totale d'interaction laser-précurseur. La pression dans l'enceinte, quant à elle, va grandement jouer sur le nombre de collisions entre les espèces dissociées. Plus la pression est élevée, plus ce nombre de collisions est important, et plus la taille moyenne des particules augmentera.

Globalement, pour diminuer la taille des particules (à paramètres gaz identiques) il suffit de privilégier la germination des particules à leur croissance. Dans cette optique les modes pulsés sont préférables puisqu'ils peuvent permettre d'apporter suffisamment d'énergie durant le T_{on} pour initier la germination des particules, et stopper leur croissance par trempe au moment du T_{off} . Ceci est bien illustré dans la partie précédente.

Partant des conditions utilisées pour les np-Si présentées sur la figure 47, nous avons dans un premier temps augmenté les débits des gaz en gardant la même concentration en silane (celle-ci ayant été déterminée comme idéale).

Paramètres expérimentaux	Synthèse Si359
Mode	SP
F (Hz)	200
DC (%)	40
T_{ON} (ms)	2
Puissance laser (W)	395
Pression (Torr)	120
Débit de silane (sccm)	287
Débit d'hélium (sccm)	550
Débit total (sccm)	837
Concentration volumique de silane $[SiH_4]$ (%)	6,86

Tableau 3 : paramètres laser et débits de gaz utilisés pour la synthèse Si359.

Plusieurs ajustements ont été nécessaires, en particulier la pression a été réduite de 140 Torr à 120 Torr. La synthèse Si359 a ainsi été réalisée en utilisant les paramètres expérimentaux optimaux pour la structure de np-Si recherchée.

Un schéma présentant le recouvrement temporel entre la durée de résidence des précurseurs et les impulsions laser permet est donné ci-dessous.

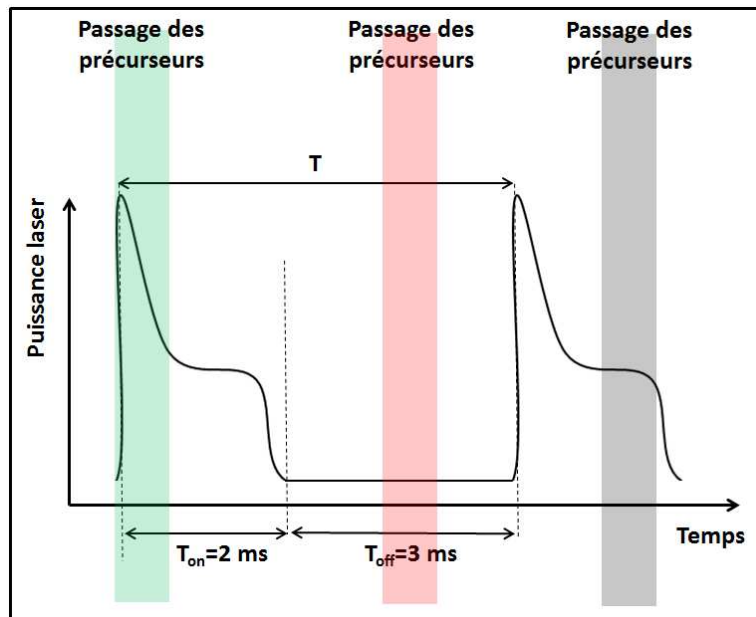


Figure 49 : représentation schématique du recouvrement temporel entre t_{res} et T_{on} . Le flux de précurseur étant continu, à l'inverse du laser qui est pulsé, différentes configuration de recouvrement sont donc possibles (illustrées par les zones colorées).

Il est intéressant de remarquer que dans ces conditions, les précurseurs voient au plus une seule pré-impulsion. En effet, selon les cas, les précurseurs peuvent complètement traverser la zone d'interaction (en 0.5 ms) pendant le T_{off} , ou la traverser pendant le T_{on} . Dans ce dernier cas, nous pensons que la température de dissociation est atteinte seulement si les précurseurs interagissent avec la pré-impulsion de haute intensité (en début du T_{on}). Intéressons-nous alors aux np-Si produits selon ces conditions.

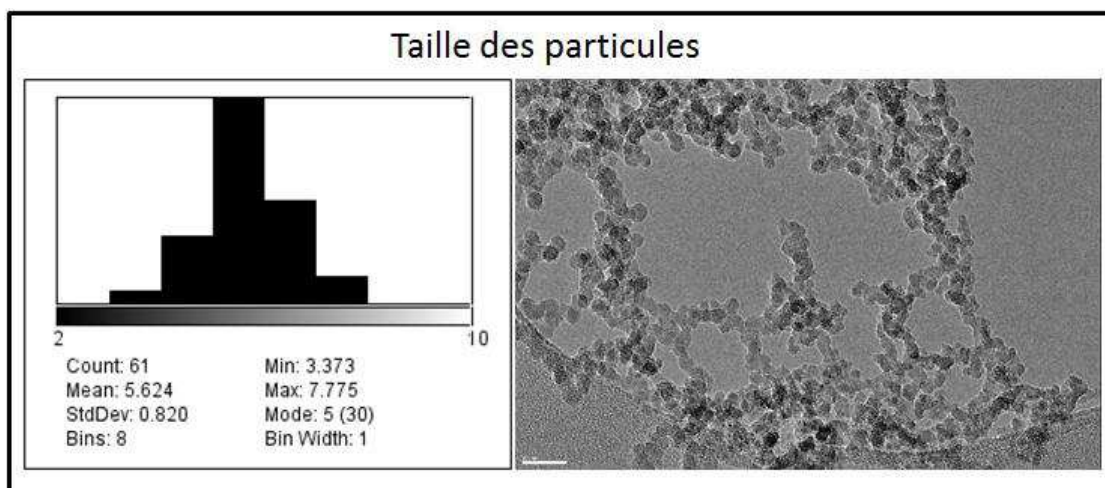


Figure 50 : images de MET haute résolution des nc-Si provenant de la synthèse Si359, et distribution en taille des particules. L'échelle est de 20 nm. Images réalisées par J-N Rouzaud.

Sur ce lot de particules on retrouve un état d'agglomération relativement ouvert ce qui est propice à une bonne mise en suspension des particules. La distribution en taille de ces particules présentée sur la figure 50 est étroite, les particules vont de 3.3 nm à 7.7 nm avec une forte majorité de la population centrée entre 5 nm et 6 nm (la taille moyenne estimée sur un peu plus de 60 particules étant de 5.6 nm). Ces tailles, bien que déjà petites sont encore légèrement élevées par rapport à notre objectif. Cela dit, comme nous l'avons détaillé dans la partie bibliographie, la surface des nanoparticules est généralement composée d'une zone amorphe d'oxyde de silicium. Le cœur cristallin, dont la taille est à prendre en compte pour le confinement quantique, est donc vraisemblablement inférieur à la taille des particules observées.

En ce qui concerne la cristallinité, tout est encore une fois question de distribution temporelle de l'énergie. Un apport d'énergie supplémentaire est indispensable s'il on veut obtenir des cristaux, mais cet apport ne doit pas servir à la croissance des particules. Le mode SP est donc parfaitement adapté pour la synthèse de np-Si cristalline de 5 nm. Tout d'abord le simple fait qu'il soit pulsé facilite l'obtention de petites nanoparticules et permet de réduire leur disparité en taille. Ensuite, l'ajout de pré-pulses très courts (100 μ s-150 μ s) laisse envisager une augmentation de la fraction cristalline sans pour autant impacter leur taille.

Intéressons-nous alors à la taille des domaines cristallins constitutifs de ces nanoparticules. La figure 51 présente une image de MET haute résolution réalisée à plus fort grossissement que la précédente.

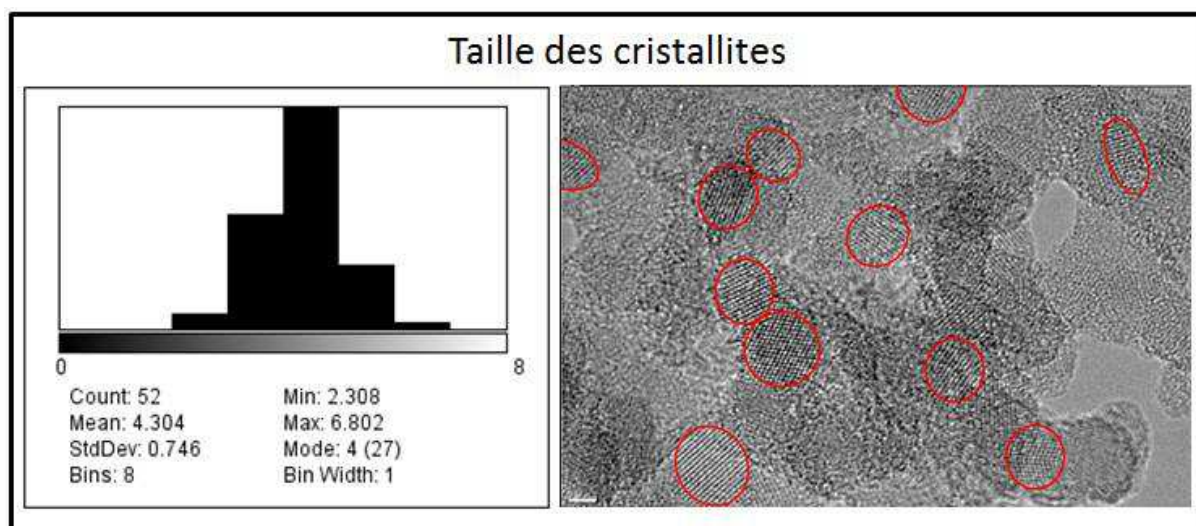


Figure 51 : images de MET haute résolution des nc-Si provenant de la synthèse Si359, et distribution en taille des cristallites. L'échelle est de 2 nm. Les cercles rouges viennent souligner ces zones cristallines. Images réalisées par J-N Rouzaud.

En haute résolution, les plans cristallins des nanoparticules deviennent visibles. Rappelons que seuls les plans orientés parallèlement au faisceau d'électrons diffractent. De ce fait, ce type d'image ne permet pas de rendre compte de la fraction cristalline globale de la poudre. En revanche, la distribution en taille des cristallites s'obtient directement. Sur la figure 51, une seule image est présentée mais plusieurs ont été nécessaires pour réaliser la distribution avec une statistique correcte (plus de 50 cristallites). Il est intéressant de noter que la distribution en taille des cristallites ressemble à celle des particules mais avec un décalage d'un peu plus de 1 nm vers les petites tailles. En effet, cette fois-ci la taille des objets va de 2,3 nm à 6,8 nm, la taille moyenne des cristallites est de 4,3 nm avec environ la moitié de la population centrée entre 4 nm et 5 nm. Ces observations corroborent bien nos remarques sur la présence d'une couche superficielle d'oxyde natif. En effet, la comparaison des distributions en taille obtenues sur les particules et sur leur domaine cristallin montrent un décalage d'environ 0,9 nm vers les plus petites tailles concernant les cœurs cristallins.

Dans le but d'analyser plus finement la cristallinité de nos particules, des analyses DRX et Raman ont été menées sur la poudre Si359. La figure 52 présente le spectre Raman de la poudre Si359.

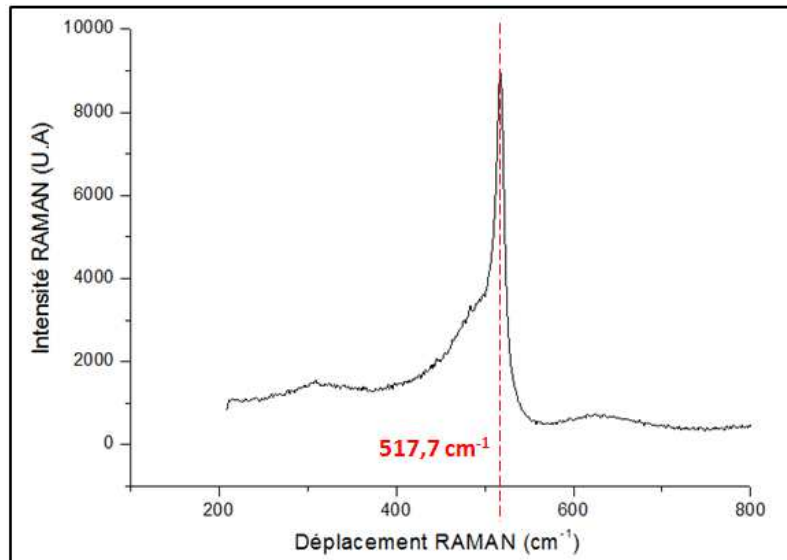


Figure 52 : spectre Raman de la poudre Si359.

Pour les raisons que nous avons évoquées précédemment, nous n'avons pas cherché à extraire de manière quantitative la fraction de Si cristallin à partir de ces spectres. Cela étant, un simple examen visuel du spectre permet d'affirmer que la fraction cristalline est importante. Rappelons que les nc-Si présentent inévitablement une composante amorphe due à l'importance de leur surface. En revanche, nous nous sommes servis du modèle RWLM qui permet d'estimer la taille des cristallites en fonction du déplacement RAMAN du pic correspondant au c-Si. L'équation donnée par le modèle RWLM (cf chapitre II section 2.2) peut aussi s'écrire :

$$D = 0,543 * (52,3/\Delta\omega)^{1/1,586}$$

Avec $\Delta\omega = 520,1 - 517,7 = 2,4 \text{ cm}^{-1}$ on obtient $D = 3,8 \text{ nm}$.

En prenant $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ comme incertitude sur la valeur du maximum du pic c-Si observé, on détermine une erreur de $\pm 0,5 \text{ nm}$ sur la valeur du diamètre des np-Si calculé par ce modèle.

Cette valeur du diamètre moyen des cristallites est proche de celle obtenue grâce aux images de METHR. L'erreur introduite inéluctablement par l'analyse Raman ainsi que la distribution en taille des np-Si déterminées en METHR explique l'écart entre ces valeurs.

En mettant ces résultats en parallèle des éléments bibliographiques étudiés au chapitre I nous pensons que les np-Si réalisées par pyrolyse laser, dans ces conditions de laser et de débits, présentent majoritairement un cœur cristallin de silicium entouré d'une coquille amorphe ; la composante amorphe étant constitué d'un oxyde sous stœchiométrique SiO_x formé lors de la préparation de la grille MET (mise à l'air des np-Si et réalisation d'une suspension dans l'éthanol). L'homogénéité des tailles globales des np-Si ainsi que des domaines cristallins, observée par METHR, semblent mieux corroborer cette hypothèse que celle d'une distribution bimodale des np-Si dans laquelle deux populations distinctes de np-Si coexisteraient : des np-Si bien cristallines et d'autres complètement amorphes.

1.3. Analyse de la surface des np-Si

Avant de nous intéresser au dopage des np-Si il est important de décrire leur état de surface après synthèse par pyrolyse laser. Afin de caractériser cet état de surface le plus fidèlement possible, nous avons réalisé une synthèse de np-Si dans les mêmes conditions que la Si359, en effectuant la récolte de cette poudre sous boîte-à-gants. Une partie de la poudre a ensuite été mise à l'air afin de réaliser une pastille de KBr nécessaire à l'analyse FTIR présentée en dessous.

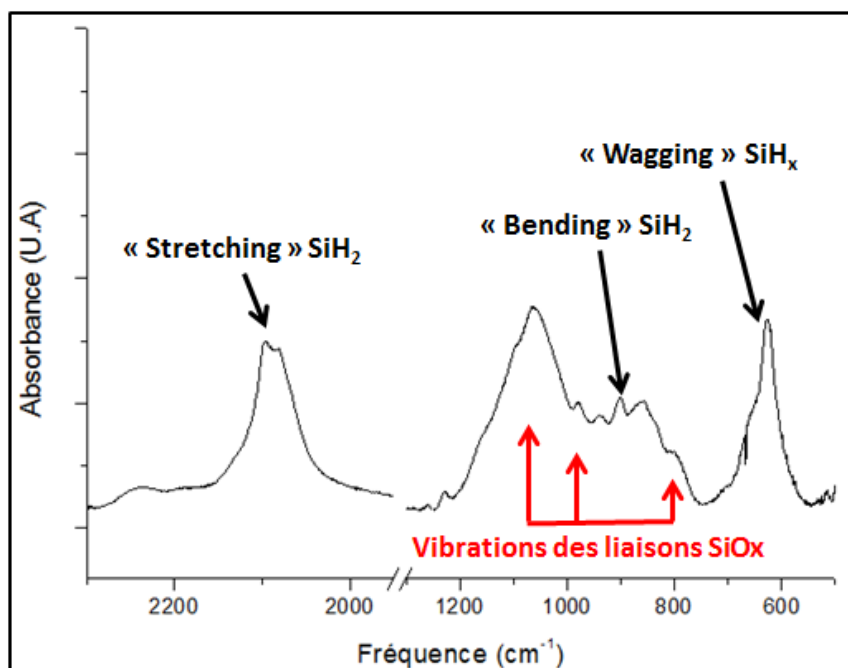


Figure 53 : spectre FTIR d'une poudre de np-Si identique à la Si359, récoltée sous atmosphère contrôlée. Les modes de vibrations des liaisons d'intérêts sont indiqués sur la figure.

Le spectre de la figure 53 met en évidence un état de surface complexe où coexistent des liaisons entre le silicium et l'hydrogène d'une part, et avec l'oxygène d'autre part (cf tableau 2). Les liaisons de type Si-H sont caractéristiques de la synthèse en phase gaz à partir d'un précurseur tel que le silane ; c'est le cas de nos synthèses par pyrolyse laser. Les liaisons Si-O, et en particulier le massif relatif aux différents modes de vibrations de ces liaisons (situé entre 1200 cm^{-1} et 800 cm^{-1}) est la signature d'une couche d'oxyde naissante à la surface des np-Si. Cette couche est complètement désordonnée ce qui explique la présence de différentes contributions correspondantes à un oxyde sous-stœchiométrique de type SiO_x . Nous suspectons fortement que cette légère oxydation a eu lieu lors de la mise à l'air des np-Si pour la réalisation de la pastille, plutôt qu'en cours de synthèse à cause d'une contamination à l'oxygène du réacteur de pyrolyse. Ce dernier est en effet placé sous un vide poussé avant introduction des gaz précurseurs, et l'étanchéité globale du dispositif est régulièrement contrôlée par des tests de fuite à l'hélium.

Le fait d'observer la signature d'un oxyde natif en surface des np-Si, alors que celles-ci n'ont été exposées à l'air que quelques minutes, semble indiquer que les np-Si synthétisées par pyrolyse laser dans ces conditions ne sont parfaitement passivées, et présentent donc des

liaisons pendantes extrêmement réactives. Ceci peut par ailleurs expliquer la difficulté à obtenir une PL efficace sur ces objets [111].

1.4. Dopage des np-Si en cours de croissance

Dans ce travail nous nous proposons de mettre à profit la grande souplesse inhérente à la pyrolyse laser pour synthétiser des nanoparticules de silicium dopées de types n ou p en une seule étape. Pour ce faire, des gaz précurseurs de dopants (phosphine ou diborane) sont ajoutés dans les gaz réactifs. L'utilisation de ce type de gaz hautement toxiques a nécessité la mise en place d'un équipement spécifique (armoire de gestion dédiée et système d'abatement des effluents) afin de garantir la sécurité des opérateurs.

1.4.1. Dopage au phosphore

Dans un premier temps nous avons travaillé sur le dopage au phosphore. Afin de mettre en évidence la dissociation effective de la phosphine, les poudres récoltées lors de ces premières synthèses ont été analysées par EDX. Cette méthode d'analyse ne permet pas de quantifier ni de caractériser l'activité des atomes dopants, mais elle constitue un moyen rapide de diagnostiquer la présence d'atomes de phosphore au sein des np-Si s'ils sont suffisamment nombreux. Dans le but de conserver les caractéristiques des np-Si (taille, cristallinité,...), les conditions utilisées pour la synthèse des np-Si dopées présentées ci-après sont similaires à celles de la poudre Si359, si ce n'est qu'une partie de l'hélium est remplacé par le précurseur dopant (contenant 99 % volumique d'hélium et 1 % volumique de phosphine/diborane).

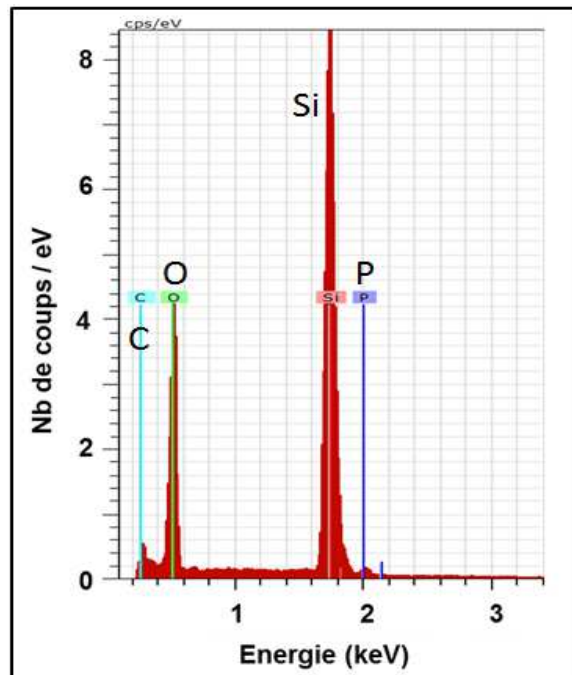


Figure 54 : spectre EDX réalisé sur une poudre compactée de nanoparticules de silicium synthétisée avec un ajout de phosphine.

Sur la figure 54, l'analyse dispersive en énergie met en évidence la présence de phosphore dans notre poudre de np-Si. Compte tenu de la sensibilité de l'EDX, il est probable que la quantité de phosphore soit très importante dans ces conditions de synthèse (pratiquement identiques à celles utilisées pour la synthèse Si(P4) présentées un peu plus loin).

Cette étude préliminaire nous a permis d'affirmer que nos poudres de np-Si contiennent des atomes de phosphore. A partir de là, notre intérêt s'est porté sur l'activité potentielle de ces atomes. Pour les raisons évoquées auparavant (cf chapitre II section 2.1), la RPE est véritablement une technique de choix pour ce type d'analyse. Le tableau 4 reprend les conditions de synthèse des différentes poudres analysées en RPE, en particulier le rapport C_p de la concentration volumique en phosphine sur la concentration volumique en silane est donnée ($C_p = [PH_3]/[SiH_4]$). Dans le cadre de l'approximation des gaz parfaits, et sachant que les molécules de silane et de phosphine contiennent respectivement 1 atome de silicium et 1 atome de phosphore, le rapport C_p peut correspondre au nombre d'atomes de phosphore par rapport au nombre d'atomes de silicium. La concentration nominale en phosphore $[P]_{nom}$ est ainsi obtenu en multipliant C_p par la densité du silicium ($5.10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$).

	Concentration volumique en PH_3 (%)	Cp (%)	$[\text{P}]_{\text{nom}}$ ($\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Si(P1)	0,01	0,16	$8 \cdot 10^{19}$
Si(P2)	0,033	0,53	$2,65 \cdot 10^{20}$
Si(P3)	0,068	1,1	$5,5 \cdot 10^{20}$
Si(P4)	0,115	1,85	$9,25 \cdot 10^{20}$

Tableau 4 : conditions de synthèses de différentes poudres de np-Si dopées au phosphore

Il est important de noter que les spectres d'absorption du silane et des précurseurs dopants sont différents. De fait, le nombre d'atomes dopants introduit en entrée de synthèse est nécessairement différent du nombre d'atomes dopants effectivement incorporés dans les np-Si. Les spectres d'absorption du silane, de la phosphine, et du diborane sont présentés sur la figure suivante.

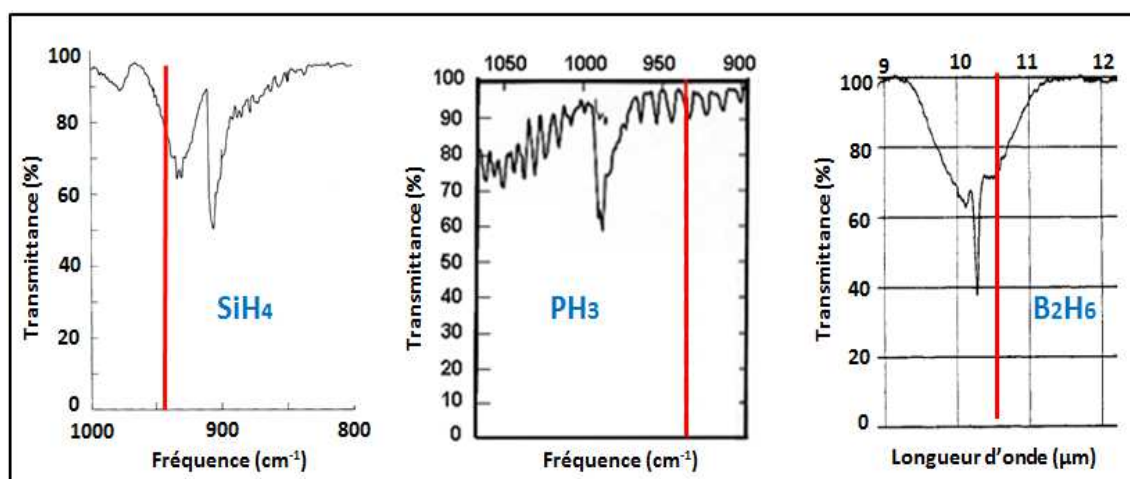


Figure 55 : spectres d'absorption du silane (à gauche) [72], de la phosphine (au milieu), et du diborane (à droite). La radiation du laser CO_2 est indiquée par un trait rouge sur les trois spectres.

On voit que la phosphine absorbe moins efficacement la radiation du laser CO_2 . De fait, la valeur $[\text{P}]_{\text{nom}}$ constitue la limite haute de la concentration atomique en P dans nos np-Si.

Avant de nous focaliser sur les spectres RPE des échantillons dopés au phosphore, il est intéressant de commenter le signal obtenu par RPE sur des np-Si intrinsèques.

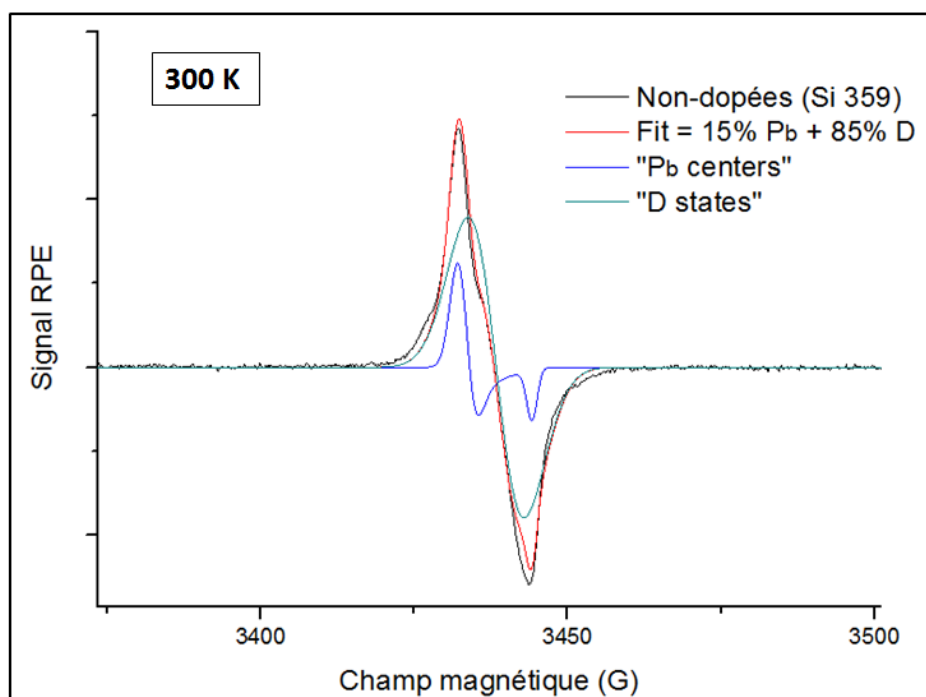


Figure 56 : spectre RPE réalisé à température ambiante sur les np-Si provenant de la synthèse Si359.

Les signaux RPE associés aux espèces Pb et D (liaisons pendantes) sont donnés à titre indicatif. Le meilleur fit numérique de ce spectre (en rouge) a été obtenu pour une proportion de 85 % d'espèces D (tenseur g anisotrope [2.00865 2.00865 2.00208]) et 15 % d'espèces Pb (tenseur g isotrope [2.0055 2.0055 2.0055]).

Les mesures de RPE sur la poudre Si359 révèlent que le spectre des np-Si non-dopées provient intégralement des signaux correspondants aux liaisons pendantes (de type « Pb centers » et « D states »). Nous en avons discuté dans le chapitre précédent, mais rappelons que les liaisons pendantes Pb se situent principalement à l'interface Si/SiO₂, tandis que celles de type D se retrouvent en général dans le silicium amorphe hydrogéné. Il est intéressant de noter que le meilleur fit numérique de ce spectre a été obtenu en considérant une population largement majoritaire d'espèces D (85 %) par rapport aux espèces Pb. Ce résultat est en bonne corrélation avec ce que nous savons de l'état de surface des np-Si synthétisées par pyrolyse laser. En effet, ces derniers sont partiellement passivés par des liaisons hydrogènes et présentent, du fait des contraintes importantes générées par leur rayon de courbure et de l'apparition d'un oxyde natif, une surface amorphe.

A présent, voyons l'influence des atomes de phosphore sur le signal RPE des np-Si. La figure suivante présente les spectres RPE des 4 lots de np-Si dopées (cf tableau 4) ; le spectre des np-Si intrinsèque est aussi donné pour comparaison.

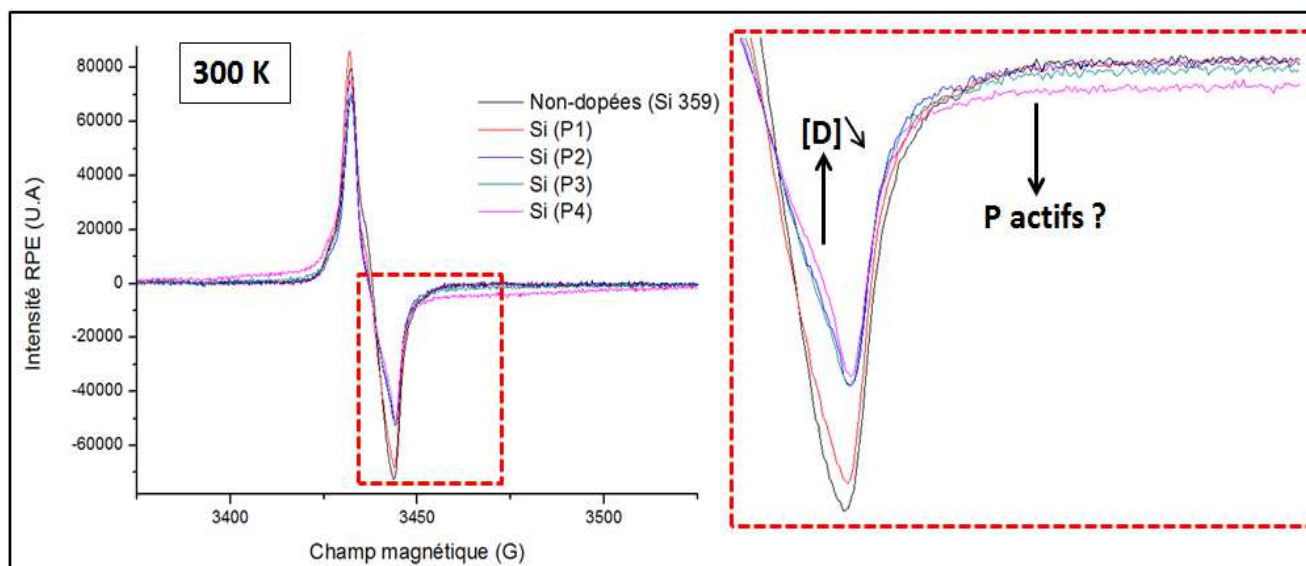


Figure 57 : spectres RPE réalisés à température ambiante. La poudre Si 359 a été utilisée comme référence sans dopant. Les poudres notées Si(P), numérotées de 1 à 4, correspondent à des np-Si dont la synthèse a été réalisée avec un ajout croissant de PH_3 . Un agrandissement de la zone encadrée par des pointillés est donné sur la partie droite de la figure.

Sur la figure 57 on constate en premier lieu une diminution du signal lié aux liaisons pendantes D lorsque la concentration en phosphore en sortie de buse augmente. Cet effet est imputé à la passivation de la surface des np-Si par les atomes de phosphore. La conséquence de ceci est double : d'une part cela montre bien que plus la concentration en P en entrée de synthèse est importante plus les particules en contiennent, et d'autre part il semble qu'une partie au moins des atomes de phosphore tendent à se mettre en surface des nanoparticules, induisant ainsi une diminution du nombre de liaisons pendantes en surface de celles-ci. Rappelons que la surface des nanoparticules est une zone où la densité de défauts, en particulier de liaisons pendantes, est très importante. De fait, les positions « passivantes » sont énergétiquement favorables pour les atomes dopants et sont donc privilégiées tout naturellement. Cela ne signifie pas pour autant que tous les atomes de P sont en surface. En effet, des liaisons pendantes peuvent se trouver au cœur des np-Si, d'autant plus si celles-ci sont amorphes. Cependant, les mesures de Raman ont montrées que nos np-Si présentaient une cristallinité importante, même dans le cas du dopage au phosphore ; il est donc clair que la quantité de liaisons pendantes dans le cœur des np-Si est négligeable en regard de celles situées en surface.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les niveaux de dopage les plus élevés (Si(P3), Si(P4)) n'entraînent qu'une légère diminution des liaisons pendantes D (sur l'agrandissement de la figure x on constate effectivement que le signal correspondant reste pratiquement identique à celui de la poudre Si(P2)). En parallèle, on remarque l'apparition d'un épaulement de part et d'autre du signal résonnant pour les échantillons Si(P3) et Si(P4). Etant donné sa position il est possible que ce nouveau signal provienne d'électrons libres introduits par l'incorporation active des atomes de phosphore au sein des np-Si. Cela étant, des mesures à basse température ont été réalisées afin d'exacerber ce signal et ainsi pouvoir conclure objectivement.

La figure suivante présente les spectres obtenus à 40 K pour les deux échantillons extrêmes (intrinsèque et Si(P4)).

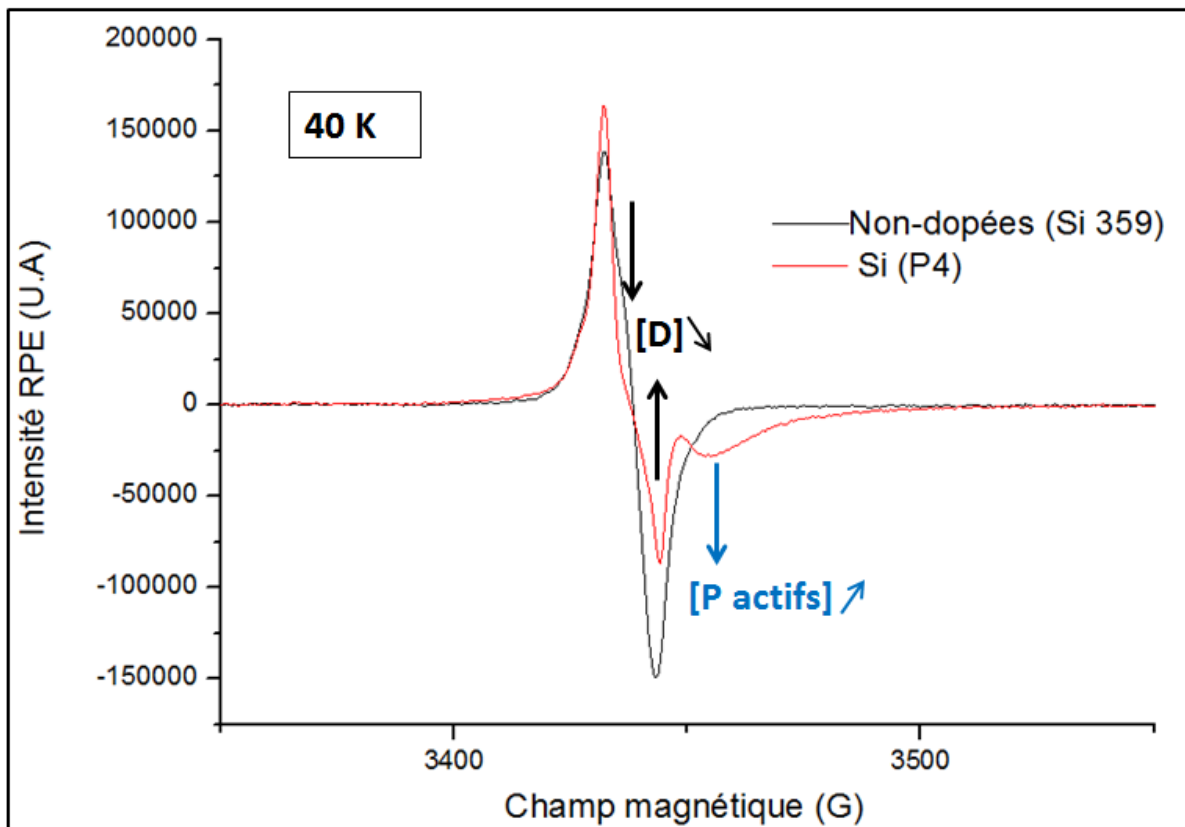


Figure 58 : spectres RPE réalisés à basse température (40 K) des np-Si non-dopées et « fortement » dopées Si(P4).

Sur les spectres réalisés à basse température, l'influence du dopage au phosphore est plus marquée. La diminution du signal correspond aux liaisons pendantes D est très nette. Quant

à l'épaulement observé à température ambiante, on voit que celui-ci s'affirme à 40 K et devient clairement identifiable ; il est attribué à la présence d'électrons libres au sein des np-Si. Le fit mathématique de l'échantillon Si(P4) est présenté ci-dessous.

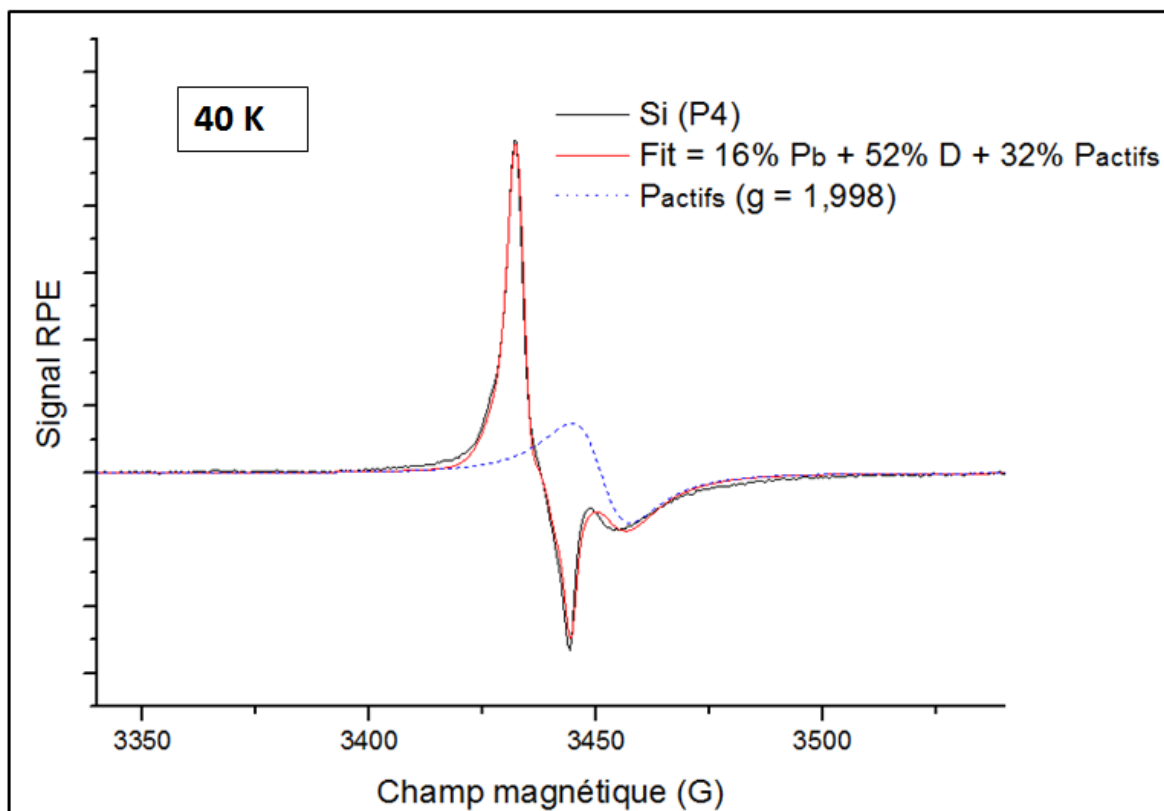


Figure 59 : spectre RPE réalisés à basse température (40 K) sur l'échantillon Si(P4). Le meilleur fit numérique de ce spectre (en rouge) a été obtenu pour une proportion de 52 % d'espèces D, 16 % d'espèces Pb, et 32 % d'espèces correspondantes aux atomes de phosphore en position active (tenseur g isotrope [1,998 1,998 1,998]).

Ce fit nous donne donc une information semi-quantitative sur les espèces détectées par RPE dans les np-Si réalisées au plus fort taux de dopage. On voit une contribution importante des atomes de phosphore actifs (libérant un électron) dans le signal global RPE. Sachant que dans cette poudre le nombre de liaisons pendantes est sans doute faible, puisque la majorité ont été passivées, la quantité d'atomes de phosphore électriquement actifs est, elle aussi, assez faible. Plusieurs raisons expliquent la difficulté d'obtenir une incorporation active des atomes de phosphore dans nos np-Si. En premier lieu, nous l'avons répété, une grande proportion de ces atomes se positionnent préférentiellement en surface, passivant les liaisons pendantes, et perdent ainsi leur caractère donneur. Dans le cas de nanoparticules

d'environ 5 nm, où le rapport surface/volume est très élevé, on imagine aisément que la majorité des atomes dopant se retrouvent en surface. Selon certains auteurs [114] ayant réalisés des études similaires, lorsque la taille des nanoparticules est inférieure à 10 nm, 95 % des impuretés dopantes se retrouvent en surface. Deuxièmement, parmi les atomes dopant occupant une position substitutionnelle dans le cœur de silicium, une compensation des charges peut avoir lieu entre l'électron libre provenant du dopant donneur et une liaison pendante en surface. Même dans le cas de np-Si dont la surface est oxydée, un transfert par effet tunnel au travers de la fine couche d'oxyde est possible. Enfin, il reste la possibilité que les atomes de phosphore soient capturés par un défaut non-paramagnétique, qui ne peut donc pas être détecté par RPE. La densité de ce type de défauts pourrait être fonction de la taille des particules.

Un dernier point intéressant est le fait d'observer, dans nos poudres, à la fois la présence de liaisons pendantes et d'atomes donneurs. En effet, notre étude bibliographique suggère qu'avant de pouvoir s'incorporer dans le cœur des np-Si, les atomes dopant doivent au préalable occuper l'ensemble des positions permettant la passivation d'au moins une liaison pendante en surface de ces particules. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène :

- (1) Les atomes de phosphore provenant de la dissociation de la phosphine peuvent servir de centre de germination pour les futures nanoparticules de silicium. Ces atomes se retrouvent donc « coincés » dans le cœur des np-Si sans possibilité de pouvoir diffuser jusqu'à la surface à cause de la trempe thermique subit par les particules au moment du T_{off} du laser (la diffusion étant un phénomène thermiquement activé) ; cette même trempe qui, comme nous l'avons vu, permet de limiter la croissance des particules.
- (2) Les np-Si synthétisées dans ces conditions ne sont pas dopées de manière homogène. Il existe une population de np-Si dopées dont toutes les liaisons pendantes ont été passivées par des atomes de phosphore, et une autre population de np-Si non dopées dont la quantité de liaisons pendantes en surface est encore très importante.

Au vu des travaux, exposés dans le chapitre II, sur le dopage de np-Si synthétisées en phase gaz par plasma [56], nous pensons que l'hypothèse (2) est la plus vraisemblable.

1.4.2. Dopage au bore

La dissociation des molécules de diborane par absorption de la radiation laser à 10,6 μm s'est tout de suite révélée efficace. En effet les poudres synthétisées avec un ajout, pourtant faible (<1 % atomique de B par rapport à Si), de diborane présentent une couleur bien plus sombre que les poudres intrinsèques ou dopées au phosphore (dont les couleurs sont très proches). La figure suivante montre des photographies de différents types de poudre, dopée ou non, et de différentes tailles.

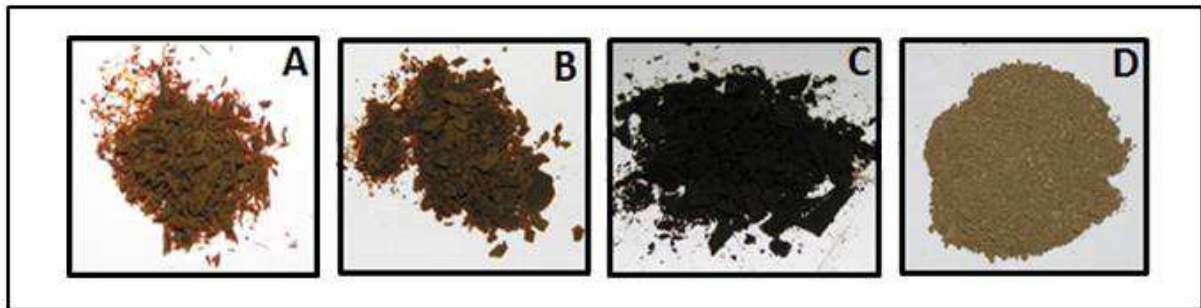


Figure 60 : photographies de poudres constituées de particules d'environ 5 nm intrinsèques (A), de la même taille mais dopées au phosphore (B), de 5 nm dopées au bore (C), d'environ 30 nm intrinsèques (D).

On voit bien que plus la taille des particules de silicium diminuent, plus la couleur des poudres correspondantes s'assombrit. Pour des particules d'environ 5 nm de diamètre la couleur des poudres est marron foncée, quelles soient constituées de np-Si intrinsèques ou dopées au phosphore. En revanche, la poudre de np-Si synthétisées avec un ajout de diborane dans les réactifs est noire. Cette différence notable de couleur est une preuve de la présence de bore dans nos poudres. Notons que ceci est bien pratique pour un diagnostic rapide car l'EDX ne permet pas de caractériser la présence d'élément aussi léger que le bore.

Tout comme pour le dopage au phosphore, nous avons donc réalisé plusieurs synthèses de np-Si en utilisant différente concentration en diborane dans le mélange réactionnel.

	Concentration volumique en B_2H_6 (%)	C_B (%)	$[B]_{nom}$ (at.cm ⁻³)
Si(B1)	0,0066	0,21	$1,05.10^{20}$
Si(B2)	0,029	0,92	$4,65.10^{20}$
Si(B3)	0,057	1,824	$9,12.10^{20}$

Tableau 5 : conditions de synthèses de différentes poudres de np-Si dopées au phosphore.

Afin d'étudier la possible activité des atomes de bore en tant qu'impuretés dopantes, des analyses RPE ont été menées sur ces différentes poudres.

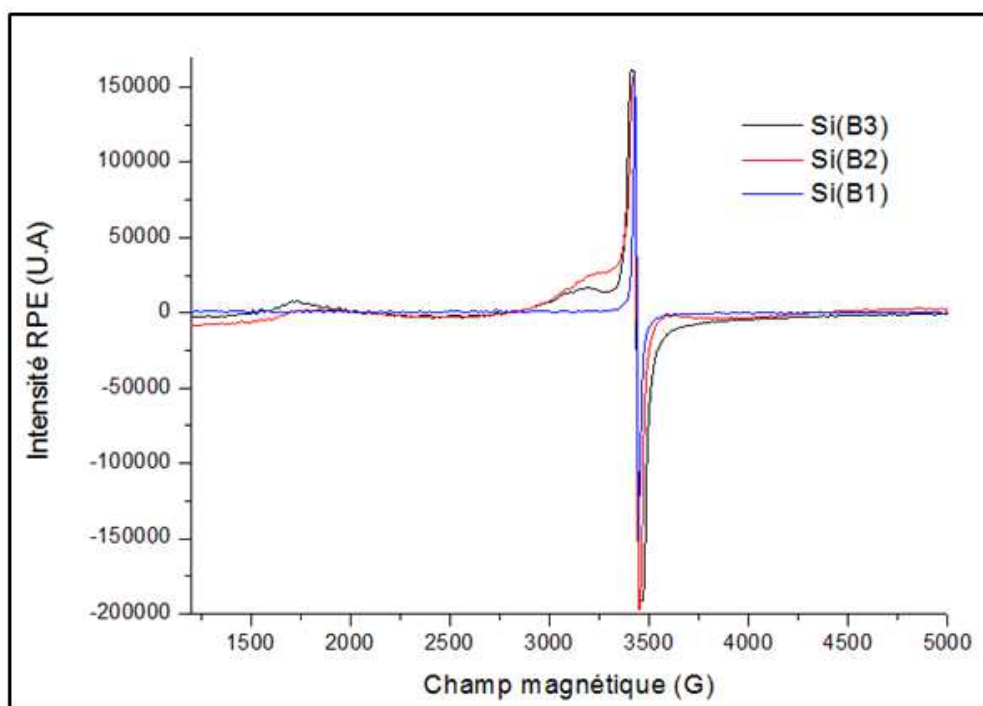


Figure 61 : spectres RPE réalisés à basse température (40 K). La poudre Si359 a été utilisée comme référence sans dopant. Les poudres notées Si(B), numérotées de 1 à 2, correspondent à des np-Si dont la synthèse a été réalisée avec un ajout croissant B_2H_6 .

L'interprétation de ces spectres RPE est bien plus délicate que dans le cas du phosphore. En effet, il est très difficile de trouver ce type d'études dans la littérature. Feher [115] avait expliqué l'origine de la difficulté à observer les centres accepteurs (trous). Selon cet auteur, les contraintes générées par les défauts dans le réseau silicium (dislocations, impuretés,...) entraînent une dégénérescence de la bande de valence. En conséquence le niveau fondamental diffère d'un porteur « accepteur » à l'autre, ce qui modifie le champ

magnétique nécessaire à leur résonnance RPE ; les rendant de fait très difficiles à identifier en RPE. Ce même auteur suggère que l'application d'une contrainte uniaxiale élevée peut permettre de lever cette dégénérescence. D'autres se sont ensuite intéressés au signal RPE du bore dans un monocristal extrêmement pur de silicium. Dans leur étude, ils supposent que la pureté de l'échantillon est telle que le niveau de contraintes internes est insuffisant pour entraîner la dégénérescence des niveaux accepteurs, et attribuent ainsi certains signaux RPE à la présence d'atomes de bore incorporés activement dans le cristal de silicium [116].

Cela étant, nos np-Si sont très différents des échantillons étudiés dans les travaux précédemment cités. Le nombre de défauts volumique dans les np-Si est très faible, ce qui peut être favorable à leur analyse par RPE. D'un autre côté, il est très difficile de prédire l'effet des contraintes énormes, générées en surface, sur l'état dégénéré ou non de la bande de valence.

Notre démarche a donc été de comparer les spectres RPE de la poudre Si359 et ceux des poudres dopées phosphore avec les spectres obtenus sur les particules dopées bore. Cette comparaison nous a permis de mettre en évidence un signal imputable, a priori, uniquement à la présence d'atomes de bore. Ce signal est caractérisé par un épaulement extrêmement large de part et d'autre du signal résonnant attribué aux liaisons pendantes. Pour les raisons évoquées, nous n'avons pas cherché à fitter ces courbes. Cependant, il est intéressant de remarquer que cet épaulement ainsi que le signal centré à environ 1750 G semblent s'affirmer lorsque la concentration en bore augmente. Enfin, notons que les positions de ces signaux sont comparables à celles observées dans les travaux de Neubrand [116].

1.4.3. Influence du dopage sur la cristallinité des particules

Nous venons de voir qu'il était possible d'obtenir des np-Si dopées en ajoutant dans les réactifs de pyrolyse un gaz précurseur de dopant (phosphine ou diborane). La présence de porteurs libres dans nos nanoparticules de silicium (déterminée par RPE) implique une incorporation active d'atomes dopants (en particulier pour le phosphore) dans le réseau de silicium. Ces impuretés peuvent engendrer des contraintes importantes et ainsi modifier l'agencement atomique dans le cœur des particules. Afin de caractériser l'influence de ces

éléments sur la cristallinité des np-Si nous avons effectué des analyses Raman sur six poudres de np-Si dopées : Si(P1), Si(P3), Si(P4), Si(B1), Si(B2), Si(B3).

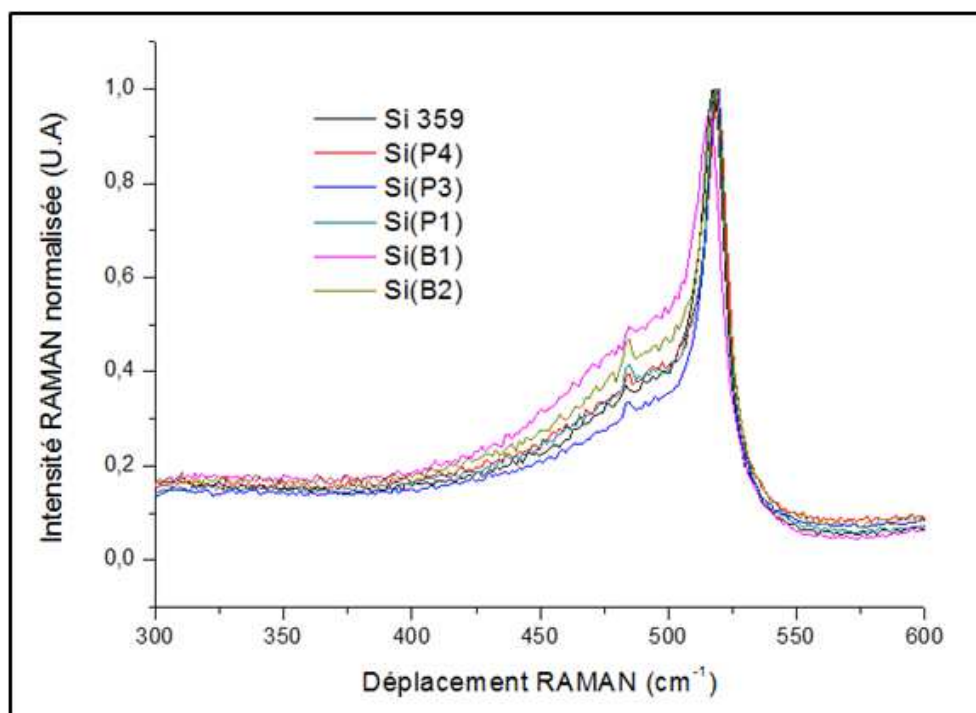


Figure 62 : spectres Raman des poudres Si(P1), Si(P3), Si(P4), Si(B1), Si(B2). Le spectre de la poudre Si359 est aussi présenté pour comparaison. Tous les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité du pic c-Si.

Tous les spectres présentent un pic centré entre 517 cm^{-1} et 519 cm^{-1} correspondant à la composante cristalline des particules, ainsi qu'un pic large attribué à leur fraction amorphe. Ces analyses Raman mettent en exergue une différence de cristallinité selon que les particules analysées sont dopées (n ou p) ou intrinsèques.

On remarque que les échantillons dopés au phosphore présentent des spectres quasiment identiques à celui des np-Si non-dopés (Si359). Toutefois, la poudre Si(P3) exhibe un pic c-Si plus fin ainsi qu'une composante amorphe réduite par rapport aux autres échantillons ; ceci est attribué à une meilleure cristallinité des np-Si Si(P3). Il est intéressant de noter que cette amélioration de la cristallinité est obtenue pour une valeur intermédiaire des concentrations de dopage type n testée. On pourrait donc imaginer que l'ajout de phosphore permet, à faible concentration, d'augmenter la cristallinité des np-Si, mais qu'à partir d'une certaine concentration, l'incorporation de nouveaux atomes de phosphore dans le réseau de silicium entraîne une légère diminution de leur fraction cristalline. Ceci est en bonne corrélation avec

les résultats de RPE grâce auxquels nous avons montré que la concentration en phosphore de la poudre Si(P4) était suffisamment importante pour induire une incorporation active (donc plutôt dans le cœur qu'à la surface) des atomes de phosphore. Il semble logique qu'une telle incorporation se traduise par une diminution de la cristallinité. De la même manière, l'amélioration de la cristallinité de l'échantillon Si(P3) est possiblement liée à un effet de stabilisation de la surface via la passivation des liaisons pendantes.

Dans le cas du bore on observe une amorphisation progressive du réseau silicium. Pour les concentrations utilisées les plus faibles Si(B1) et Si(B2) on constate que la contribution amorphe, située autour de 480 cm^{-1} , croît légèrement. Pour ces niveaux de dopage la cristallinité des np-Si reste importante, compte tenu de la taille de ces objets et donc de leur rapport S/V significativement élevé. En revanche les np-Si correspondantes à l'échantillon type p le plus dopé dans cette étude Si(B3) semblent être très majoritairement amorphes.

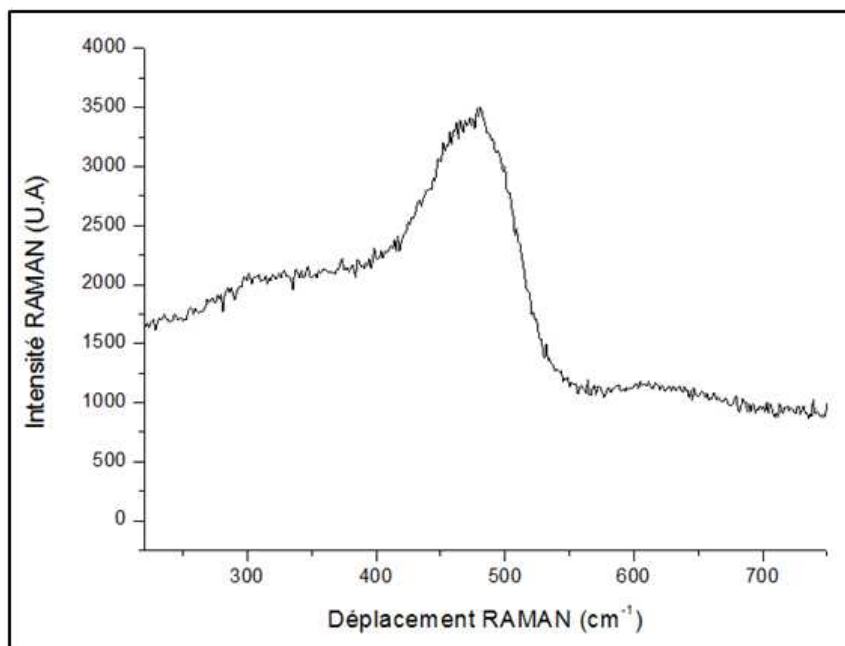


Figure 63 : spectre RAMAN de la poudre Si(B3).

Par ailleurs, la position du pic c-Si ne varie que très peu en fonction des échantillons présenté sur la figure 62. Les np-Si extrêmes exhibent cependant une tendance notable.

	Si(B2)	Si359	Si(P3)
Position c-Si ($\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$)	516,9	517,7	518,8
Taille estimée RWLM ($\pm 0,5 \text{ nm}$)	3,2	3,8	5,6

Tableau 6 : position du pic c-Si et taille estimée par le modèle RWLM pour les poudres Si(B2), Si(P3), et Si(359) qui est rappelée pour comparaison.

Cette tendance n'est pas surprenante. Toutes les np-Si considérées ont des tailles comparables observées par MET, donc plus la composante amorphe est importante plus la taille de cœur cristallin déterminée par l'analyse Raman est faible.

2. Préparation des suspensions de np-Si

La préparation des encres, c'est à dire de suspensions de nanoparticules, est une étape clef dans le processus d'élaboration de couches minces par voie liquide. En effet, ce sont les caractéristiques de l'encre qui définissent celles des couches nanocomposites. En particulier, les suspensions doivent être stables dans le temps afin d'assurer la reproductibilité des dépôts réalisés à partir d'une même encre. La présence d'agglomérats de différentes tailles dans la suspension est évidemment indésirable si l'on souhaite obtenir des couches homogènes en épaisseur et sans rugosité importante. Enfin, la mise en suspension ne doit pas dénaturer la surface des nanoparticules (sauf dans le cas où un greffage est nécessaire). S'agissant de nos np-Si, on cherche surtout à éviter une oxydation trop importante de la surface.

Une étude très intéressante sur le potentiel des encres de np-Si pour application photovoltaïque a été réalisée par E. Drahi [117] dans le cadre de sa thèse effectuée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Dans cette étude le but est d'élaborer des cellules solaires en couches minces de silicium par impression jet d'encre. Une fois l'encre déposée, un recuit de frittage par différents procédés est alors effectué afin d'obtenir des couches fonctionnelles. Nous nous sommes particulièrement intéressés à ces travaux au travers d'une collaboration. Notre rôle consistait alors à fournir des suspensions de nanoparticules de silicium de différentes tailles dans l'éthanol. Le cahier des charges développé par E. Drahi prévoyait une charge minimale de 1 %m de np-Si dans l'éthanol afin de pouvoir réaliser ses dépôt par impression jet encre. Nous avons ainsi testée la faisabilité d'une telle suspension.

Dans ce travail, la poudre utilisée est la Si359 dont nous avons détaillé les caractéristiques auparavant. Une dispersion de np-Si à 1 % en masse dans l'éthanol pur a été réalisée par un traitement aux ultrasons de 30 minutes. L'analyse de cette suspension par turbidimétrie est présentée en dessous.

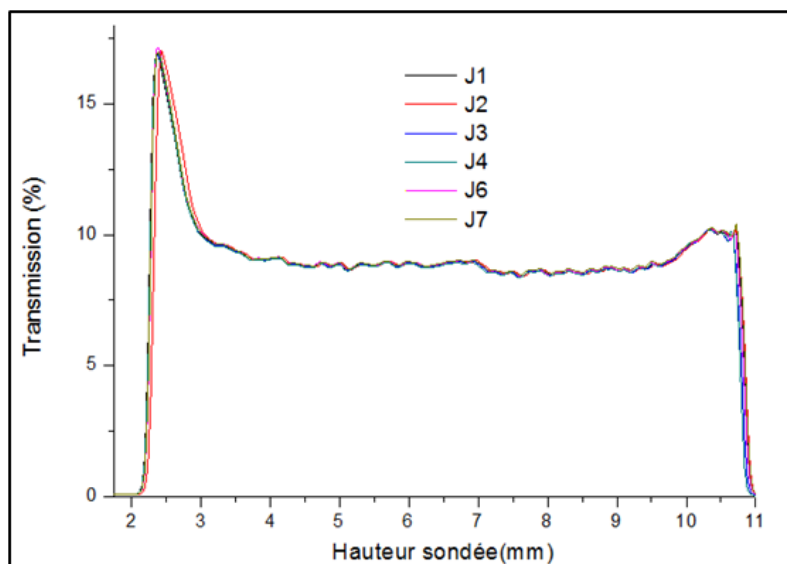


Figure 64 : mesures par turbidimétrie de la dispersion de np-Si (Si 359) dans l'éthanol à 1 % en masse. Les courbes obtenues pendant les sept jours sont représentées (J1 à J7).

La technique de turbidimétrie consiste à mesurer l'absorption d'une solution en fonction de la hauteur dans le flacon, et ce à intervalles de temps fixes. Des phénomènes de sédimentations ou de floculations peuvent ainsi être mis en évidence si des variations de transmission sont observées au cours du temps.

Dans notre cas, le flacon était rempli jusqu'à une hauteur d'environ 1 cm et la mesure a eu lieu chaque jour sur une durée totale d'une semaine. Le fait que toutes les courbes soient parfaitement superposées montre que la suspension est stable (du moins sur la durée étudiée).

Cette étude, bien que très préliminaire, a le mérite de démontrer la possibilité de réaliser des suspensions stables de np-Si de 5 nm dans l'éthanol jusqu'à une charge d'au moins 1 %m.

3. Conclusions intermédiaires

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes attachés à démontrer le potentiel de la pyrolyse laser pour la synthèse de nanoparticules cristallines de silicium d'environ 5 nm de diamètre parfaitement contrôlées.

Le contrôle de la cristallinité ainsi que l'influence du dopage type n ou p ont été identifiés. Aux concentrations étudiées nous avons mis en évidence une incorporation active des atomes de phosphore au sein du réseau silicium. Cette incorporation active succède à une étape de passivation des liaisons pendantes. Par ailleurs l'ajout de phosphore ne semble pas nuire à la cristallinité des np-Si, au contraire, nous avons constaté une amélioration de la fraction cristalline dans le cas de la synthèse Si(P3).

Dans le cas du bore, les résultats sont plus mitigés. L'analyse RPE semble suggérer l'apparition d'une nouvelle espèce paramagnétique lors dopage au bore. Celle-ci pourrait provenir de l'introduction de porteurs libres (trous dans ce cas) grâce aux atomes de bore substitutionnels, malheureusement l'étude est encore en cours et nous manquons de points de comparaison pour pouvoir conclure objectivement sur la possible activité des atomes de bore. En revanche, les analyses Raman ont révélé une amorphisation croissante du réseau en augmentant la concentration en diborane lors de la synthèse.

Une étude préliminaire a montré qu'il est possible de mettre les np-Si en suspension stable dans l'éthanol, au moins jusqu'à une charge de 1 % en masse (8 g.l^{-1}).

Chapitre IV

Couplage pyrolyse laser – pulvérisation magnétron : procédé original d'élaboration de couches minces nanocomposite

Dans ce chapitre, nous commencerons par rappeler les conditions de création d'un jet supersonique contenant des nanoparticules. Nous verrons ensuite que les conditions de synthèse des nanoparticules de silicium ont dû être ajustées afin de permettre le couplage avec la pulvérisation magnétron (conditions d'extraction). Enfin nous nous intéresserons aux dépôts de np-Si libres et aux co-dépôts np-Si/SiO₂ obtenu via notre dispositif : leur morphologie, leurs propriétés optiques et électriques.

1. Éléments bibliographiques sur la création de jets supersoniques

Dans les années 1920 à 1930, la création de jets moléculaires permettant la propagation de particules neutres sous forme de faisceaux, a permis de vérifier certains des grands postulats de la physique moderne. Notamment, la loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann sur laquelle est fondée la théorie cinétique des gaz, a ainsi pu être vérifiée. De nombreuses études fondamentales ont pu être menées, visant, par exemple, à comprendre les mécanismes collisionnels spécifiques (à l'origine des transferts physico-chimiques) entre les molécules d'un jet libre avec un substrat, ou bien avec un autre jet moléculaire (faisceaux croisés). Ces études étaient cependant limitées pour 2 raisons principales. D'une part l'intensité des faisceaux moléculaires était alors relativement faible, c'est-à-dire que la densité de molécules présentes dans le jet était peu élevée. Et d'autre part, la distribution des vitesses moléculaires dans le faisceau était large [118]. Afin de remédier à ces problèmes, certains [119] eurent l'idée d'extraire ces faisceaux moléculaires à partir d'une détente supersonique. Finalement une méthode permettant l'extraction d'un faisceau moléculaire dense a été mise au point [120]. La figure suivante présente schématiquement le dispositif correspondant.

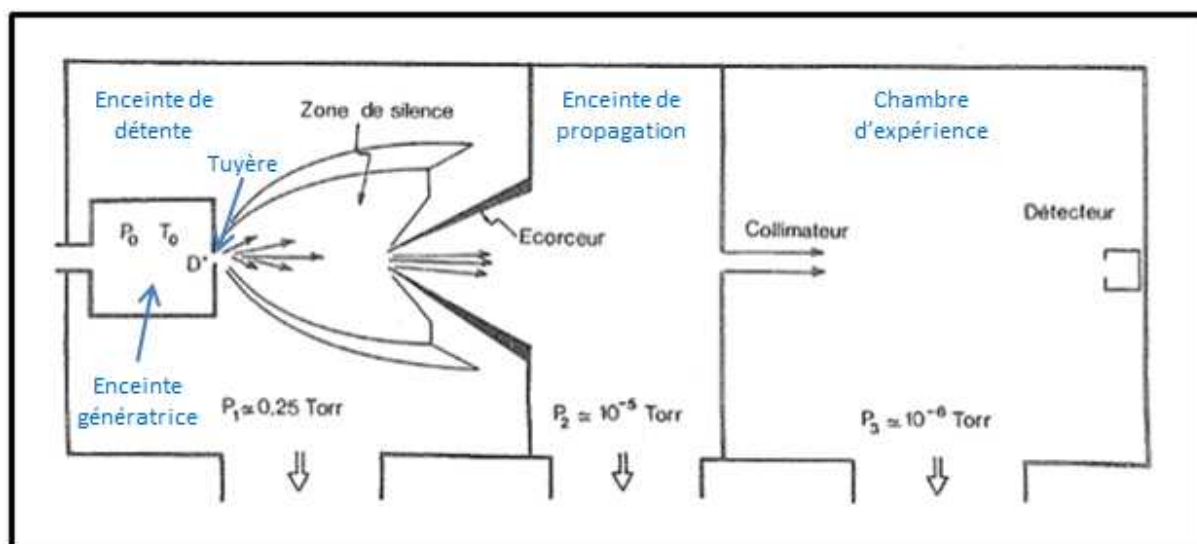


Figure 65 : dispositif de production d'un faisceau moléculaire extrait d'un jet supersonique. Tirée de [118].

La formation d'un jet supersonique peut se résumer de la façon suivante : un gaz contenu dans une enceinte dite « génératrice » (à des conditions de pression et de température (P_0 , T_0)) se détend à travers un orifice (appelé tuyère) dans une seconde enceinte dite « de détente », où la pression P_1 est inférieure à P_0 . Lors de la détente, l'enthalpie des molécules du gaz est partiellement convertie en énergie cinétique et, si le différentiel de pression entre P_0 et P_1 est suffisamment important les molécules ou les atomes de gaz peuvent atteindre des vitesses supersoniques [121]. Le volume d'expansion du gaz prend une forme singulière appelée « bouteille de Mach » (ou encore bouteille de choc) délimitée par l'onde de choc subséquente à la détente. De fait, on observe la formation d'une zone dans laquelle l'influence du gaz résiduel contenu dans l'enceinte de détente ($P_1=0.25$ Torr sur le schéma en figure 65) est totalement négligeable, et tout se passe comme si la détente avait lieu dans le vide parfait. Cette zone de perturbation nulle est communément appelée « zone de silence ». A la jonction entre l'enceinte de détente et celle de propagation, un écorceur permet de sélectionner la composante centrale du jet (aussi appelée veine axiale), soit la région où la densité du jet est la plus importante. L'écorceur a en général une forme conique évasée soigneusement définie de manière à limiter au maximum les perturbations aérodynamiques résultantes de son interaction avec la bouteille de choc. Empiriquement, un certain nombre d'auteurs [122,123] ont pu mettre en évidence le rôle majeur de la distance tuyère-écorceur sur la propagation du jet supersonique dans l'enceinte de propagation.

Ainsi, ils ont démontré que pour la propagation d'un jet supersonique dense, quasi-monocinétique, la relation suivante devait être vérifiée :

$$\frac{X_{T-E}}{D^*} = 0.67 \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{1/2}$$

où X_{T-E} représente la distance tuyère-écorceur, et D^* est le diamètre de la tuyère.

Plus récemment, Huysken et ses collaborateurs [124] se sont intéressés à la possibilité d'entraîner des nanoparticules par le faisceau supersonique de gaz. Comme on peut le voir sur le schéma suivant, leur dispositif est très similaire à celui présenté précédemment.

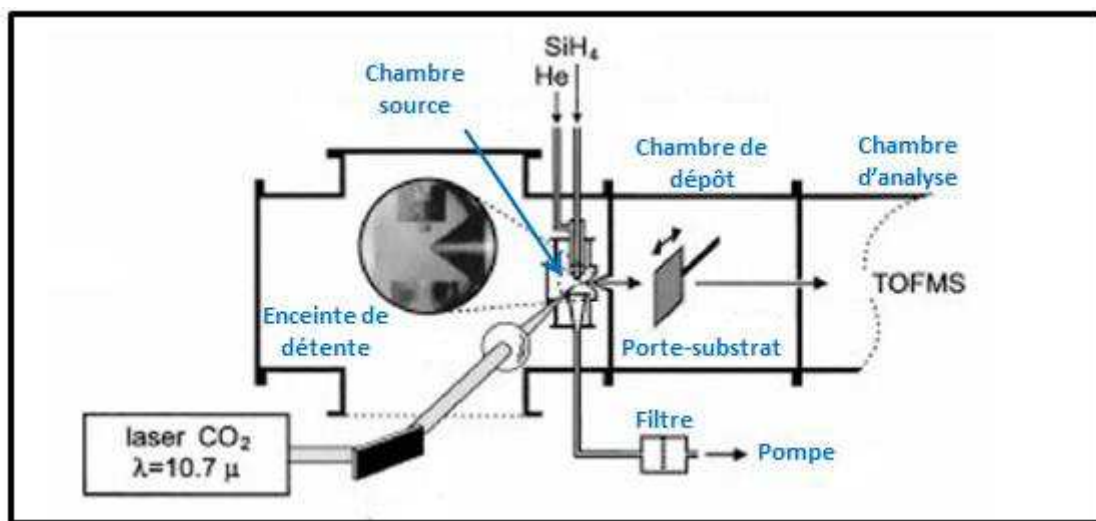


Figure 66 : schéma du dispositif de production d'un jet supersonique de nanoparticules. Tirée de [125].

Dans ce dispositif l'enceinte génératrice est un réacteur de pyrolyse laser dans lequel les nanoparticules sont synthétisées. La création d'un faisceau supersonique de gaz (He dans ce cas précis) se passe exactement comme décrit auparavant. Les nanoparticules de silicium sont entraînées par l'hélium qui devient un gaz porteur. Ensuite les nanoparticules viennent se déposer sur un substrat placé dans l'axe du jet, à l'intérieur de la chambre de dépôt (équivalente à l'enceinte de propagation de la figure 65).

Beaucoup d'auteurs, notamment de la communauté des aérosols, ont montré que ces systèmes induisaient un tri en taille des particules [126,127]. Ce phénomène est imputé à un simple effet inertiel. En effet, plus les particules (ou les agglomérats) sont massives, moins

l'influence de la force d'entraînement due à la détente des gaz sera importante, et donc moins elles seront défléchies (cas particulier de l'extraction à angle droit). A l'inverse, les petites particules (ou les petits agglomérats) de faible inertie vont subir fortement la force d'entraînement, et ainsi suivre facilement les lignes de flux du gaz porteur. Le nombre de Stokes (St ou Stk), qui représente le rapport entre l'énergie cinétique de la particule et l'énergie dissipée par frottement avec le fluide, permet de rendre compte de la capacité des nanoparticules à suivre les trajectoires des molécules de gaz [121]. Ce nombre, sans dimension, est défini comme suit :

$$St = \frac{\rho_p d_p^2 v}{\mu L_c}$$

Avec ρ_p : la masse volumique des particules, d_p : le diamètre des particules (dans notre étude, nous considérons plutôt la taille des agglomérats définie par leur rayon de mobilité R_m), v : leur vitesse, μ : la viscosité dynamique du fluide, et L_c : la longueur caractéristique. La longueur caractéristique étant le diamètre du jet au niveau de la tuyère, elle est égale au diamètre de la tuyère.

La figure suivante schématise ce phénomène.

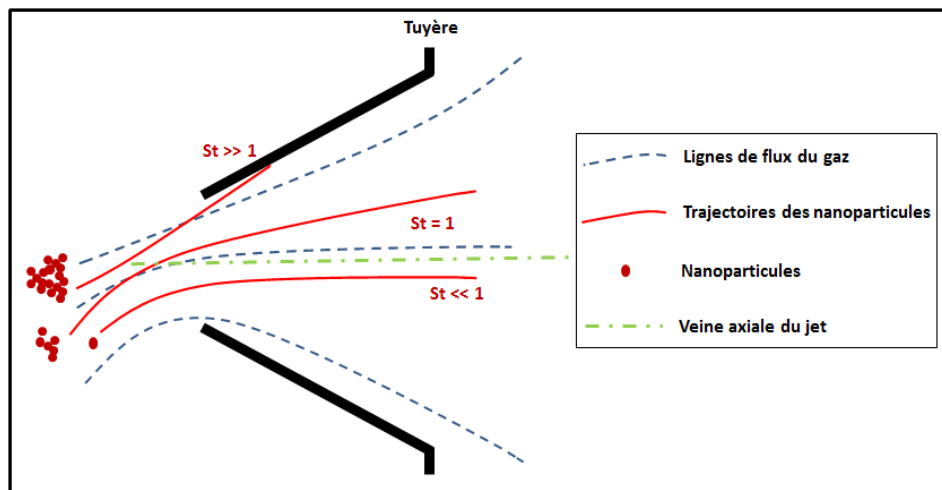


Figure 67 : séparation aérodynamique des particules (ou agglomérats) en fonction de leur taille (reliée à leur inertie).

Les plus petits agglomérats ($St \ll 1$) vont donc se propager dans l'enceinte de détente en suivant les lignes de flux, et particulièrement la veine axiale du jet qui, nous l'avons exposé

plus haut, est la plus dense en gaz d'entraînement. En revanche, les agglomérats de taille plus importante ($St \geq 1$) ne seront pas suffisamment défléchis, et les plus gros d'entre eux ($St \gg 1$) vont venir se déposer sur la partie supérieure de la tuyère.

Enfin, une autre étude intéressante [128] démontre la possibilité d'effectuer des dépôts de nanoparticules sous forme de motifs. Pour cela les auteurs ajoutent simplement un masque sur le trajet du faisceau de nanoparticules, entre l'écorceur et le porte-substrat.

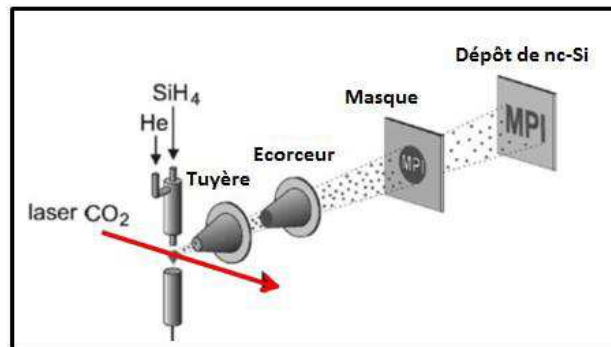


Figure 68 : schéma du dispositif permettant la réalisation de films structurés de nanoparticules de silicium. Tiré de [128].

2. Optimisation des paramètres de synthèse des nc-Si pour l'extraction

L'extraction des particules à angle droit constitue une contrainte aérodynamique importante. Nous avons vu en introduction de ce chapitre qu'en fonction de leur masse les particules pouvaient, ou non, être extraites. Dans notre cas, les particules considérées sont des nanoparticules de silicium, éventuellement dopées, dont le diamètre est d'environ 5nm. Pour une tuyère dont le diamètre de l'orifice vaut 300 μm , le nombre de Stokes associé à des particules de 5 nm est de 0.019, rien ne s'oppose donc à leur extraction. Cependant, nous avons vu au chapitre III que la synthèse par pyrolyse laser entraînait la formation d'agglomérats dont les tailles peuvent être importantes, et c'est justement la taille de ces agglomérats (définie par leur rayon de mobilité R_m) qui doit être prise en compte pour le calcul du nombre de Stokes. Afin de se faire une idée de la capacité de notre dispositif à extraire les agglomérats, nous nous proposons de représenter le nombre de Stokes, St , en fonction de la taille de ces derniers, pour trois diamètres de tuyère différents.

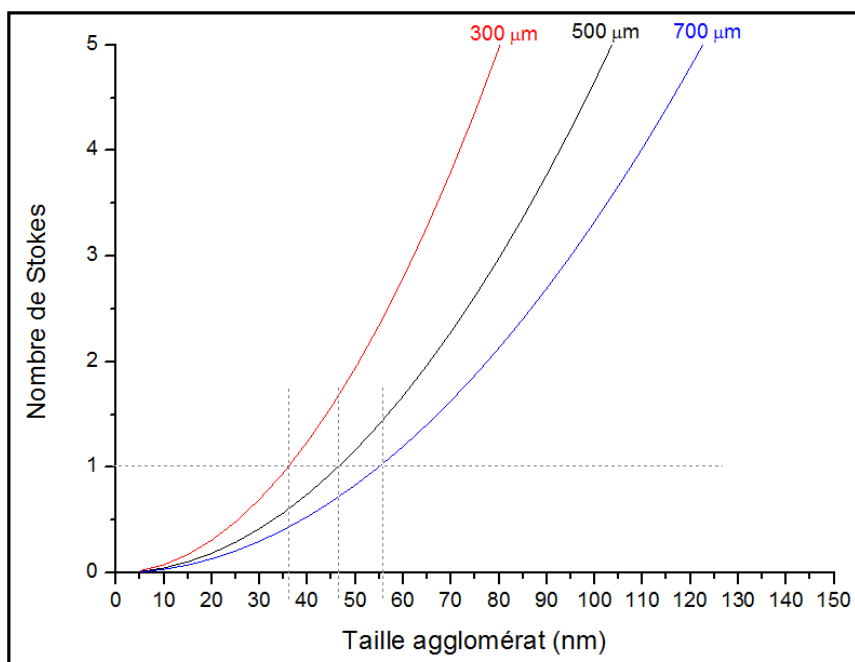


Figure 69 : détermination du nombre de Stokes en fonction de la taille des agglomérats de np-Si. L'évolution du nombre de Stokes est donnée pour différents diamètres de tuyère : 300 μm (rouge), 500 μm (noir) et 700 μm (bleu). Sur chacune des courbes la taille des agglomérats pour laquelle $St=1$ est représentée graphiquement.

Avec une tuyère dont l'orifice mesure 300 μm le nombre de Stokes atteint la valeur de 1 pour des tailles d'agglomérats d'environ 36 nm. Plus le diamètre de la tuyère augmente (défini comme la longueur caractéristique dans l'expression du nombre de Stokes) plus la taille des agglomérats augmente pour un nombre de Stokes identique, ce qui est tout à fait logique. Remarquons cependant que ce nombre ne tient pas compte du possible équilibrage des pressions entre les deux réacteurs si l'orifice de la tuyère est trop grand.

En pratique, on observe toujours un dépôt de np-Si sur la partie supérieure (interne et externe) de la tuyère et de l'écorceur comme le montre la photographie en figure 70.

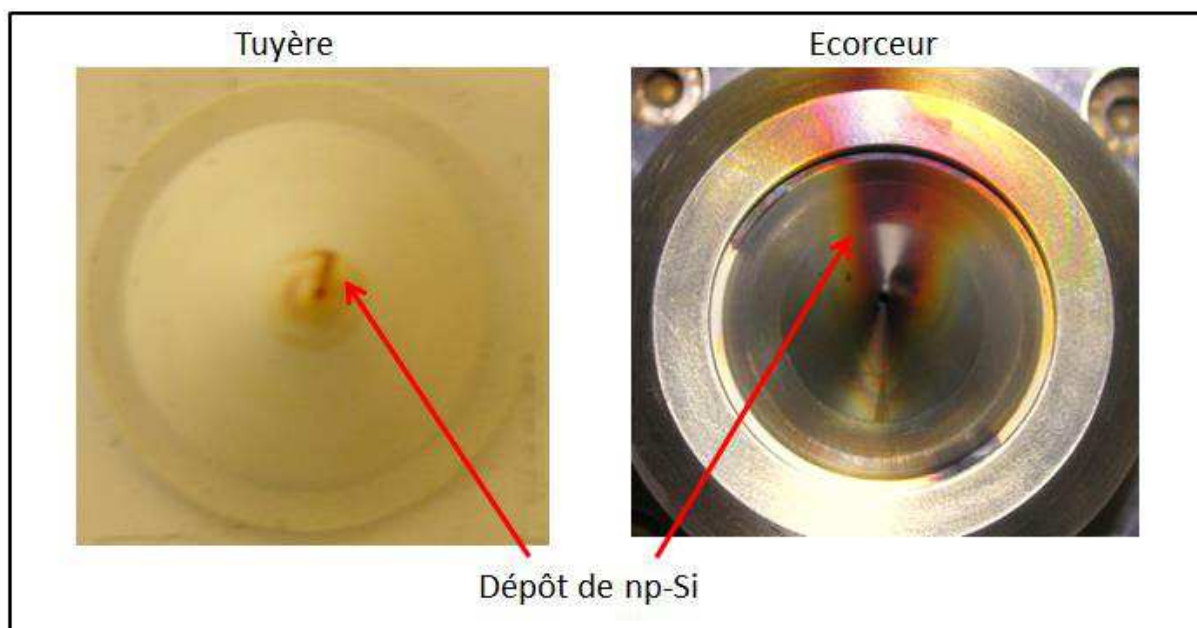


Figure 70 : photographies de la tuyère et de l'écorceur après extraction des particules.

On peut supposer légitimement que ce dépôt est principalement constitué par les plus gros agglomérats de nc-Si (supérieurs à 36 nm selon le calcul de Stokes), lesquels sont soumis à une force d'inertie trop importante pour être extraits correctement, à angle droit, au travers de l'orifice de la tuyère.

Dans les conditions dite de production décrites au chapitre III, le taux de production est très élevé, donc la densité en np-Si est très importante ce qui favorise la formation de grands agglomérats. Ce phénomène conduit au bouchage quasi instantané de la tuyère lorsque la synthèse des np-Si est réalisée en conditions de production. De fait, il s'est avéré nécessaire de déterminer des conditions plus douces permettant l'obtention de np-Si les plus proches possible de celles réalisées en conditions de production, mais avec un taux de production beaucoup plus faible. Le but de cette étude a donc été de réduire la taille des agglomérats tout en gardant des particules primaires identiques. La synthèse des particules primaires et leur agglomération peuvent être considérées comme étant découplés notamment en raison de la définition spatiale très précise de la zone de réaction par le laser. De plus, le mode laser SP permet de définir temporellement l'instant de l'arrêt de la croissance des particules primaires. L'agglomération n'a pas le temps de se faire pendant leur croissance. Dans ces conditions, la formation des agglomérats est limitée par la diffusion des particules primaires à basse température et après leur synthèse. Pour en réduire la taille, il suffit donc

simplement de réduire la concentration en particules primaires en sortie de synthèse, et donc le taux de production.

Pour ce faire, les paramètres ayant une influence majeure sur la taille et la structure des particules primaires ont été conservés : mode SP, concentration en silane autour de 7 %, Durée d'impulsion laser (T_{on}) 2 ms, pression dans l'enceinte 120 Torr. En revanche le débit total de gaz a été fortement réduit, et la puissance diminuée. Le couple (f, DC) a lui aussi été modifié. Le tableau suivant recense les principaux paramètres laser et de débits dans les conditions de production et d'extraction.

Paramètres \ conditions	Production	extraction
Mode	SP	SP
F (Hz)	200	100
DC (%)	40	20
T_{ON} (ms)	2	2
Puissance laser (W)	395	165
Pression (Torr)	120	120
Concentration en Silane (%)	6,86	7
Débit total (sccm)	850	220

Tableau 7 : comparaison des conditions de production et d'extraction.

Ces conditions « douces » ont permis l'extraction des np-Si. Afin de caractériser l'efficacité de l'extraction la BAQ est placée dans la veine axiale du jet supersonique à une distance d'environ 24 cm (définie par le bâti) de l'orifice de la tuyère. La balance à quartz donne une vitesse de dépôt en \AA.s^{-1} dont l'estimation repose sur la variation de la fréquence propre de vibration du quartz en fonction de la masse de silicium (dont la densité est donnée en entrée) déposée. De fait, la vitesse de dépôt calculée par la balance ne prend pas en compte la porosité des couches et sous-estime ainsi l'épaisseur réelle des dépôts. Cela étant, la valeur de la vitesse (ou de l'épaisseur) peut être corrigée a posteriori en mesurant l'épaisseur réelle des films, soit par profilométrie, soit par microscopie électronique à balayage. Par ailleurs, la position de la BAQ est ajustée visuellement grâce au laser He-Ne servant à l'alignement global du dispositif. Bien que relativement précise, cette méthode n'offre pas une reproductibilité parfaite. Globalement, cette technique donne une bonne

indication sur la régularité du débit d'extraction des np-Si au travers du système tuyère-écorceur en fonction du temps, mais ne permet pas seule d'obtenir une valeur quantitative fiable de la vitesse de dépôt. La figure suivante présente l'évolution de la vitesse de dépôt des nanoparticules provenant du jet supersonique en fonction du temps.

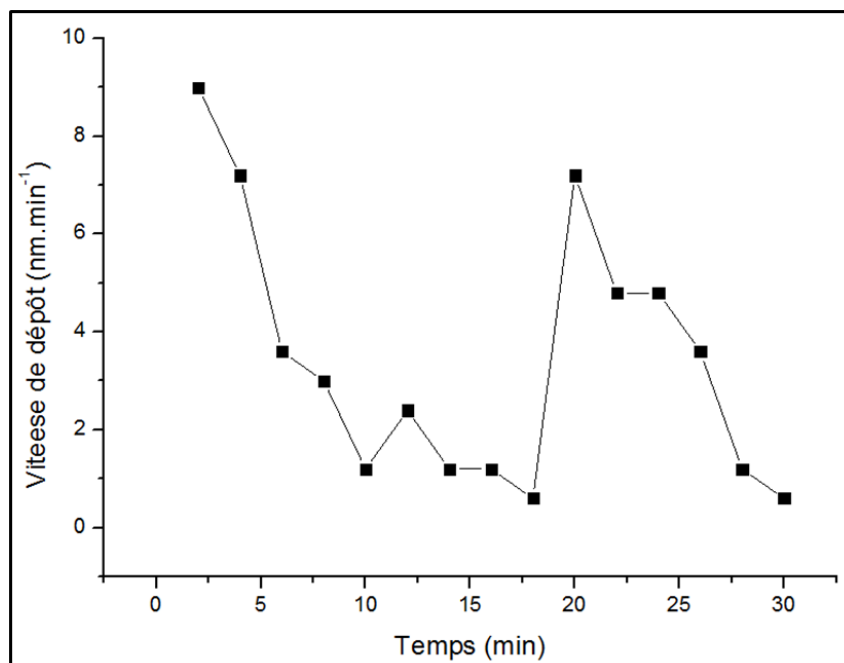


Figure 71 : vitesse de dépôt des np-Si mesurée par la balance à quartz située dans la chambre de propagation du dispositif de couplage.

Il apparaît clairement sur la figure 71 que le débit de particules extraites est très irrégulier. Dans cette étude effectuée sur 30 min, on voit que la vitesse de dépôt mesurée diminue progressivement pour devenir quasiment nulle au bout d'environ 15 min, remonte jusqu'à atteindre une valeur d'environ 7 nm.min^{-1} puis diminue une nouvelle fois. Cette irrégularité s'explique par un phénomène de bouchage-débouchage de la tuyère. En effet, même dans les conditions de synthèse douce, un dépôt de np-Si se forme à l'extrémité de la tuyère ce qui résulte en l'obstruction partielle ou totale de l'orifice de cette dernière. Eventuellement, ce dépôt peut se décrocher (à cause des collisions avec des agglomérats par exemple) et être aspiré dans la tuyère ce qui conduit au débouchage de celle-ci. Ce comportement erratique de l'extraction des np-Si n'est évidemment pas souhaitable. Pour remédier à ce problème le système d'extraction a lui aussi été optimisé.

Dans un premier temps nous avons reculé la tuyère par rapport à l'axe de la buse. Ceci dans le but de réduire la contrainte aérodynamique liée à l'extraction à angle droit des particules. Pour ce faire nous avons à disposition un jeu de joints en téflon de 160 μm d'épaisseur et du même diamètre que la base de la tuyère. Différentes longueurs de décalage ont ainsi pu être étudiées entre 160 μm et 1 mm. Il est intéressant de noter qu'aucune extraction n'a été possible lorsque le décalage de la tuyère était supérieur à environ 500 μm . Finalement, les meilleurs résultats ont été obtenus pour un décalage de 320 μm (2 joints superposés). Dans ce cas on observe une amélioration de la régularité de la vitesse de dépôt. Malgré tout, la tuyère finit par se boucher et la vitesse de dépôt tombe à zéro en quelques dizaines de minutes.

Nous avons donc décidé d'élargir l'orifice de la tuyère afin de réduire la probabilité de bouchage. Cette modification peut sembler évidente, il faut cependant garder à l'esprit que l'orifice doit être suffisamment petit pour éviter que les pressions ne puissent s'équilibrer. A ce sujet, nous avons essayé de simuler la création du jet supersonique de nanoparticules de silicium dans notre réacteur de synthèse avec des logiciels tels que FlowFD et katia. Les résultats obtenus ne furent pas satisfaisants. En effet la nature diphasique de notre jet couplée aux perturbations importantes de l'écoulement supersonique au niveau de la tuyère s'est révélée trop complexe pour être simulée précisément. Dans un premier temps nous avons agrandi l'orifice de la tuyère de 300 à 500 μm . Même avec un diamètre de 500 μm nous avons pu vérifier que dans nos conditions de synthèses de np-Si dites « d'extraction » le différentiel de pression entre le réacteur de pyrolyse et la chambre d'expansion était bien conservé ($P_0=120$ Torr et $P_1=5*10^{-5}$ mbar). Ainsi nous avons pu étudier l'efficacité de l'extraction avec notre nouveau système.

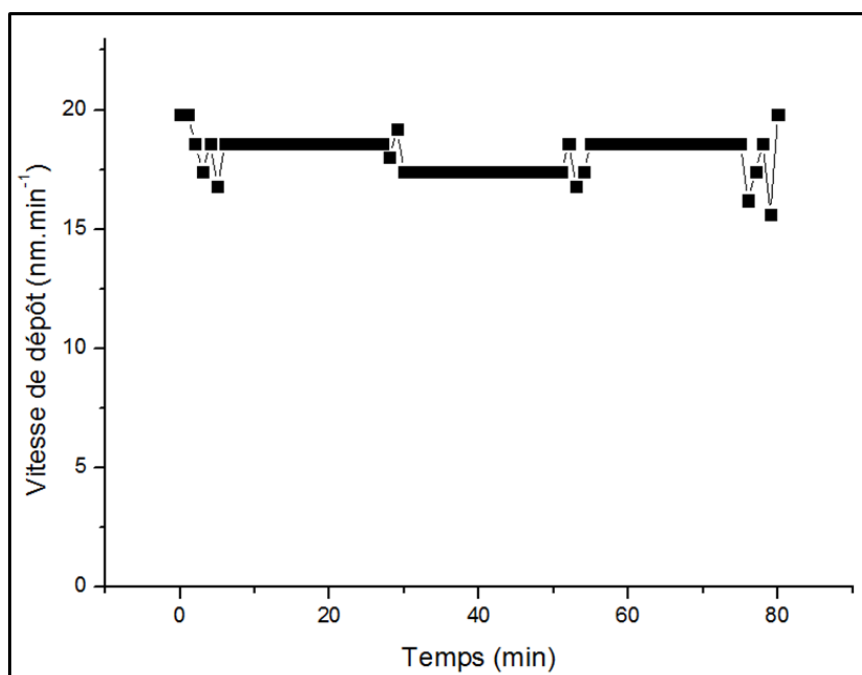


Figure 72 : vitesse de dépôt des np-Si mesurée par balance à quartz située dans la chambre de propagation du dispositif de couplage (après optimisation du système d'extraction).

Comme on peut le voir sur la figure 72, les modifications apportées au système d'extraction ont permis d'améliorer grandement la régularité du débit d'extraction des np-Si. En effet, dans cette étude réalisée sur 80 min où la vitesse de dépôt est mesurée toutes les 2 min, on observe une vitesse de dépôt assez régulière qui prend des valeurs entre 15 et 20 nm.min⁻¹ avec une vitesse moyenne représentative d'environ 17,5 nm.min⁻¹.

Toujours dans l'optique d'améliorer l'extraction des np-Si, une tuyère d'un diamètre de 700 μm a été testée. Dans ce cas aucune extraction n'a été possible. En effet, le système de pompage turbo-moléculaire (2300 l.s⁻¹) de la chambre d'expansion s'est révélé insuffisant pour conserver un différentiel de pression important de part et d'autre de la tuyère. La pression mesurée dans la chambre d'expansion dans ces conditions est de 5.10⁻¹ mbar, pour une pression de 120 Torr dans le réacteur de pyrolyse. Pour information, un système de pompage plus performant, constitué par exemple de plusieurs pompes turbo-moléculaires branchées en parallèle, permettrait au mieux de diminuer la pression d'un facteur 3 ce qui serait toujours largement insuffisant pour permettre l'extraction des particules.

Par manque de temps et de moyens nous n'avons pas essayé de valeur intermédiaire entre 500 μm et 700 μm pour l'orifice de la tuyère. Il est vraisemblable que, dans nos conditions, le

diamètre de l'orifice de la tuyère peut être légèrement augmenté au-dessus de 500 μm sans pour autant perturber l'établissement du différentiel de pression entre les deux enceintes. Cependant la qualité du jet de nanoparticules obtenu avec notre système d'extraction après modifications, en termes de régularité du débit, est tout à fait satisfaisante.

La taille et la cristallinité des particules extraites ont pu être contrôlées en déposant ces particules sur des grilles MET placées sur un support amovible dans la chambre de propagation. Ces grilles sont exposées au jet de np-Si durant quelques secondes.



Figure 73 : cliché HRMET des np-Si déposées dans la chambre de propagation en condition d'extraction. Effectué par J.N Rouzaud.

L'état d'agglomération des np-Si observé sur la figure ci-dessus est extrêmement intéressant. On remarque que les agglomérats sont majoritairement constitués de peu de particules ce qui va bien dans le sens d'un tri en taille des agglomérats (lié à un nombre de particules constitutives de ces agglomérats) comme observé dans les travaux de Piseri, précédemment cités. Outre ces agglomérats constitués de quelques np-Si on observe aussi la présence de plus gros agglomérats, de 100 à 200 nm. La présence de ces gros agglomérats peut s'expliquer de plusieurs manières.

- (1) On peut en premier lieu imaginer que, malgré leur taille importante, la probabilité que ces agglomérats soient extraits n'est pas nulle. En se référant aux éléments théoriques basés sur le nombre de Stokes (pour un agglomérat de 100 nm, avec un orifice de tuyère dont le diamètre vaut 500 μm , on trouve $St = 4.5$), il apparaît que cette hypothèse est raisonnable. En effet, pour des valeurs de St proches de 1, l'extraction des particules reste possible, mais leur propagation peut s'écarter sensiblement de la veine axiale du jet.
- (2) Une autre explication repose sur les mécanismes de formation de ces agglomérats. On sait que les particules s'agglomèrent juste après leur synthèse, et que l'agglomération perdure dans la zone située au-dessus de la flamme de pyrolyse. Il est cependant possible qu'une autre étape d'agglomération ait lieu, à froid, juste après le passage de l'orifice de la tuyère. En effet, cette zone est caractérisée par de fortes turbulences aérodynamiques pouvant entraîner des collisions entre les différents agglomérats. Ceci peut conduire à la formation d'agglomérats plus gros, par collisions, qui viendraient finalement se déposer sur notre grille MET.
- (3) Rappelons qu'une fois le jet supersonique de gaz généré, les agglomérats se déplacent à une vitesse qui dépend de leur taille, de leur masse et de leur forme. Ces agglomérats, formés par les mêmes particules primaires, ont une forme de type fractale [82], leur vitesse est donc directement reliée au nombre moyen de particules primaires par agglomérat. Ainsi, les agglomérats comprenant un faible nombre moyen de particules primaires, très rapides donc, peuvent éventuellement rattraper des agglomérats composés d'un plus grand nombre de particules (donc plus lents), et se coller sur ces derniers.
- (4) Enfin, une dernière étape d'agglomération peut avoir lieu sur la grille MET, tout simplement par empilement de plusieurs agglomérats au moment du dépôt. Une analyse visuelle de la concentration (élevée) de particules sur le cliché MET de la figure 73 conduit à penser que cette hypothèse est vraisemblablement la plus probable.

Il est difficile de trancher entre ces différentes hypothèses pour expliquer la présence des plus gros agglomérats sur la grille MET. En réalité, il y a sans doute participation de plusieurs, voire tous, de ces phénomènes.

L'un des points les plus délicats concernant les particules extraites est de s'assurer de leur cristallinité. Dans le chapitre précédent, nous avons identifié le mode SP comme le plus à même de conduire à la formation de particules cristallines. Néanmoins, les conditions d'extraction étant différentes des conditions de production, notamment en regard de la puissance qui est drastiquement abaissée jusqu'à une valeur de 22 %, il est nécessaire de vérifier si les np-Si conservent bien leur importante fraction cristalline en conditions d'extraction. Malheureusement les taux de production très faibles obtenus en conditions d'extraction permettent difficilement d'effectuer des analyses nécessitant une quantité relativement importante de poudre (DRX, Raman), ainsi la vérification de la cristallinité des particules extraites a été effectuée via des observations de microscopie électronique à transmission haute résolution METHR.

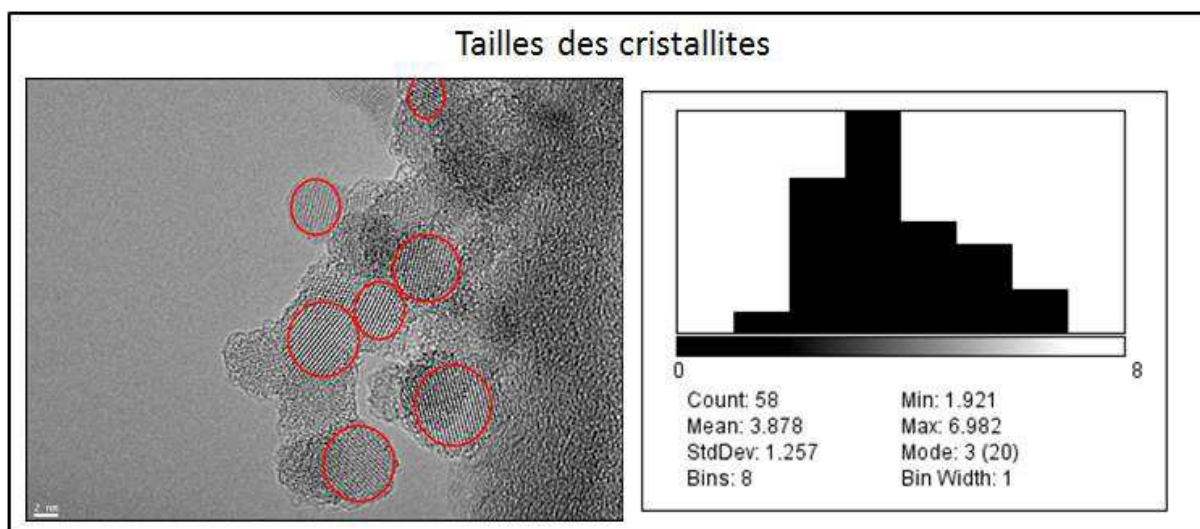


Figure 74 : cliché METHR des np-Si non dopées, déposées dans la chambre de propagation en condition d'extraction (Effectué par J.N Rouzaud). La distribution en taille correspondante des cristallites est donnée sur la partie droite de la figure.

La figure ci-dessus présente un cliché de HRMET de nos np-Si en conditions d'extraction. L'observation des plans cristallins pour les np-Si orientées selon l'angle de Bragg ne laissent aucun doute quant à la cristallinité des particules extraites. On trouve ici des domaines cristallins allant de 1,9 nm à 7 nm avec un diamètre moyen représentatif d'environ 4 nm, ce qui est tout à fait comparable à ce que nous avons obtenu pour des particules en mode production (cf chapitre III).

Le fait de pouvoir obtenir, dans des conditions douces, des np-Si très proches en termes de taille et de cristallinité aux np-Si réalisées dans les conditions dites de production est particulièrement encourageant pour notre étude. Le découplage possible des caractéristiques des nanoparticules produites (taille, cristallinité) et de leur taux de production témoigne encore une fois de la grande souplesse de la pyrolyse laser quant au contrôle de la synthèse des nanoparticules.

A présent que nous avons démontré que la synthèse de np-Si d'environ 5 nm bien cristallisées est aussi possible en conditions d'extraction, nous allons présenter les résultats obtenus concernant les dépôts de np-Si seules ou encapsulées dans une matrice de silice. En particulier, les observations MEB de ces couches nous permettront de relier la vitesse de dépôt mesurée par la balance à quartz à une vitesse de dépôt réelle de notre dispositif.

3. Dépôt de np-Si seules

Dans la suite de ce chapitre, les synthèses des np-Si ont été réalisées en conditions d'extraction. Le tableau suivant donne les caractéristiques de dopage des np-Si mise en couche par dépôt à partir d'un jet supersonique. Les temps de dépôts seront indiqués au cas par cas dans la suite du document.

Nom des échantillons	Type de dopage	$C_x(\%)$ (X = P ou B)	$[X]_{\text{nom}} (\text{at.cm}^{-3})$ (X = P ou B)
Dnp-Si(I)	aucun	0	0
Dnp-Si(P1)	P	0,72	$3,6.10^{20}$
Dnp-Si(P2)	P	1,70	$8,5.10^{20}$
Dnp-Si(P3)	P	3,80	$1,9.10^{21}$
Dnp-Si(P4)	P	6,9	$3,46.10^{21}$
Dnp-Si(B1)	B	0,37	$1,85.10^{20}$
Dnp-Si(B2)	B	0,59	$2,95.10^{20}$
Dnp-Si(B3)	B	1,1	5.10^{20}

Tableau 8 : récapitulatif des np-Si utilisées pour les différents dépôts étudiés. Le type de dopage ainsi que la concentration en dopants des np-Si pour chaque dépôt sont donnés.

La réalisation de couches nanocomposites de np-Si encapsulées dans une matrice de silice en une seule étape in-situ constitue l'un des objectifs majeurs de ce travail de thèse. Une

fois le problème lié à l'extraction des np-Si au travers du système tuyère-écorceur solutionné, nous nous sommes donc intéressés à la possibilité de déposer ces nanoparticules, soit seules soit simultanément au dépôt de matrice. En effet, afin de mettre en évidence l'importance de réaliser un co-dépôt, c'est-à-dire d'encapsuler les np-Si dans une matrice de silice, nous avons dans un premier temps étudié les propriétés des films de np-Si seules. Les résultats de cette étude sont exposés dans la section suivante.

3.1. Morphologie des couches

Le dépôt présenté ci-dessous a été réalisé sur un substrat de quartz placé sur le support amovible présent dans la chambre de propagation. Les np-Si sont dopées au phosphore de type Dnp-Si(P2). La qualité médiocre de l'image résulte de la mauvaise évacuation des charges dans la couche de np-Si et dans le substrat diélectrique.

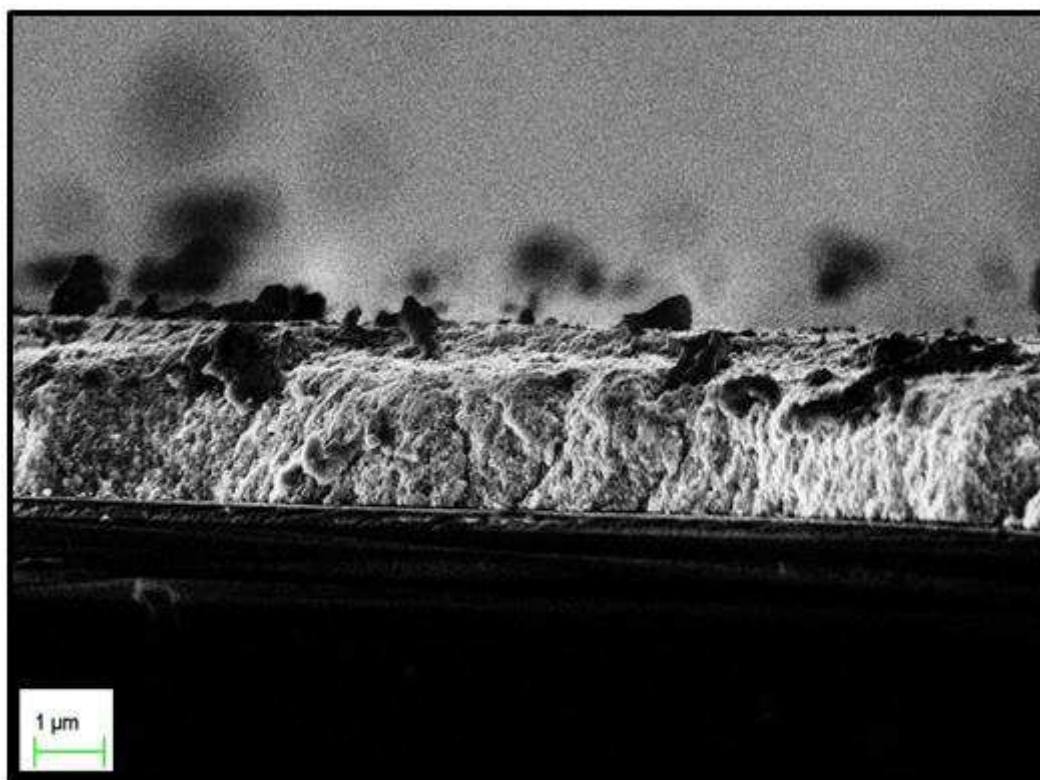


Figure 75 : cliché MEB d'un dépôt Dnp-Si(P2) réalisé dans la chambre de propagation sur une durée de 30 minutes.

Le film de np-Si présenté sur la figure ci-dessus a été réalisé en exposant le substrat de quartz au faisceau de nanoparticules pendant une durée de 30 min. L'épaisseur de la couche étant d'environ 1750 nm on remonte à une vitesse de dépôt de 58 nm.min^{-1} . Cette valeur est

bien plus élevée que celle, mesurée dans les mêmes conditions, au moyen de la BAQ (environ $15 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'aspect granuleux est attribué à la porosité importante inhérente à ce type de dépôt de nanoparticules seules. Pour information, l'équipe de Huisken a étudié la porosité de dépôts similaires, réalisés via le dispositif présenté en figure 66 [129]. Des mesures d'ellipsométrie leur permettent de déterminer une porosité de l'ordre de 70 % sur un dépôt de np-Si de 9 nm d'épaisseur. Par ailleurs, les auteurs suggèrent une diminution de la porosité lors de la croissance du film. Ce phénomène serait imputé à la pression exercée sur les np-Si déjà déposée par l'impact des nouvelles np-Si arrivant.

Afin de s'assurer de la faisabilité d'un dépôt de np-Si à une distance plus élevée et surtout dans une enceinte gonflée à l'argon, nous avons réalisé ce même dépôt dans l'enceinte de dépôt. Dans ce cas le substrat est disposé sur le support rotatif présent dans la chambre et orienté perpendiculairement au faisceau de nanoparticules (notons ici que lors d'un co-dépôt le substrat forme un angle de 45° avec le jet de np-Si afin d'être aussi exposé aux produits de pulvérisation).

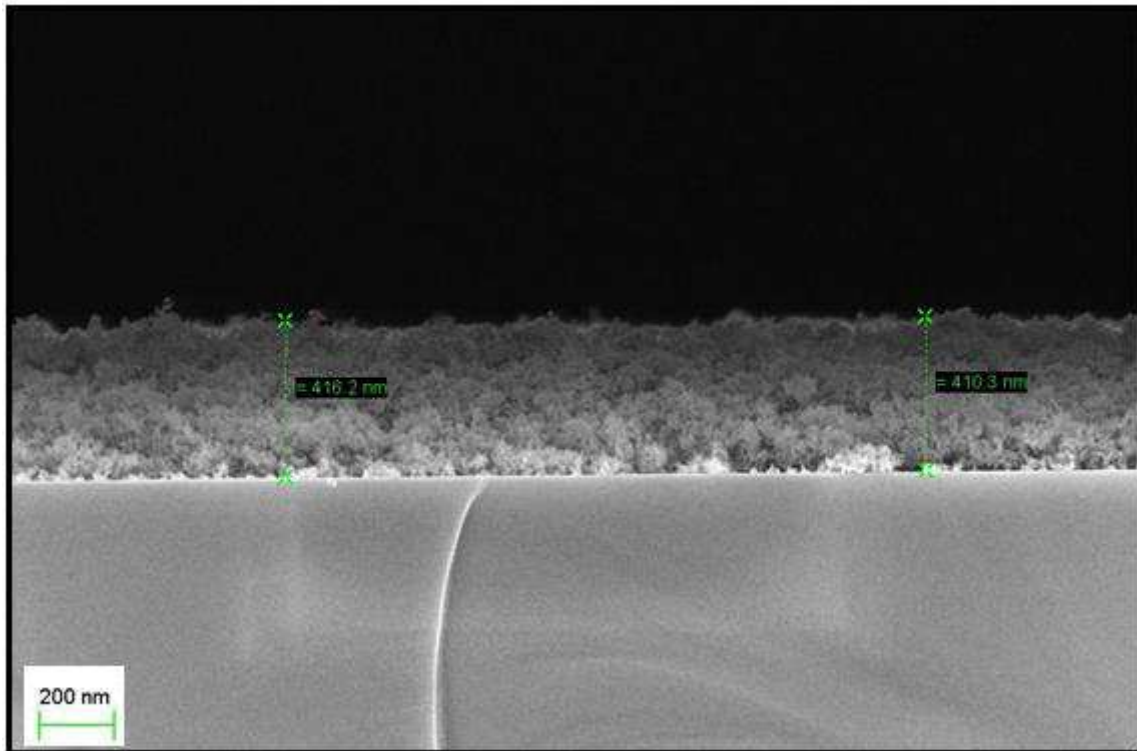


Figure 76 : cliché MEB d'un dépôt Dnp-Si(P2) sur substrat de silicium, réalisé dans la chambre de dépôt sous une pression d'argon de 5.10^{-3} mbar. Les conditions de débits et les paramètres laser sont exactement identiques à ceux utilisés pour le dépôt de np-Si réalisé dans la chambre de propagation (figure 75).

Cette fois encore le film constitué de np-Si exhibe une bonne homogénéité en épaisseur. De plus, on n'observe pas de décohésion entre le film et le substrat ce qui semble indiquer que les np-Si disposent encore d'une énergie cinétique suffisante pour former un dépôt adhérent sur le substrat, et ceci malgré la propagation du jet dans une enceinte à plus haute pression (5.10^{-3} mbar). Le dépôt s'est fait en 35 minutes ce qui nous permet de remonter à une vitesse de dépôt de $11,3 \text{ nm.min}^{-1}$ ($\pm 1 \text{ nm.min}^{-1}$). Cette valeur de la vitesse de dépôt est 5 fois inférieure à celle mesurée pour le même type de dépôt, réalisé dans la chambre de propagation. La diminution de la vitesse de dépôt est attribuée à deux phénomènes principaux. D'une part, dans le cas du film réalisé dans la chambre de dépôt, la distance parcourue par les np-Si est beaucoup plus grande (1,1 m comparé à 20 cm). La divergence du faisceau de nanoparticules n'étant pas nulle, la densité de np-Si au niveau de la veine axiale diminue comme le carré de la distance. D'autre part, au moment où les particules pénètrent dans l'enceinte à plus haute pression, les collisions entre les particules et les atomes d'argon

viennent exacerber la divergence du jet. Au final le substrat est exposé à un jet moins dense de np-Si ce qui explique la diminution de la vitesse de dépôt.

En résumé, la morphologie des films de np-Si seules a été étudiée. Ces films sont naturellement poreux et homogènes en épaisseur. Nous avons déterminé des vitesses de dépôt d'environ 58 nm.min^{-1} pour un substrat placé dans la chambre de propagation, et de 11 nm.min^{-1} dans le cas où le substrat est disposé dans l'enceinte de dépôt (à une pression de 5.10^{-3} mbar). Dans la partie suivante nous allons nous intéresser aux propriétés optiques de ces dépôts.

3.2. Propriétés optiques des couches de np-Si libres

Afin d'étudier les propriétés optiques des films de np-Si seules nous avons réalisé différents dépôts sur substrat quartz, dans la chambre de propagation. La figure suivante présente les spectres de transmittance dans la région UV-Visible de trois films : le premier constitué de np-Si intrinsèques (Dnp-Si(I)), le deuxième de np-Si dopées au bore (Dnp-Si(B2)), et le dernier de np-Si dopées au phosphore (Dnp-Si(P2)).

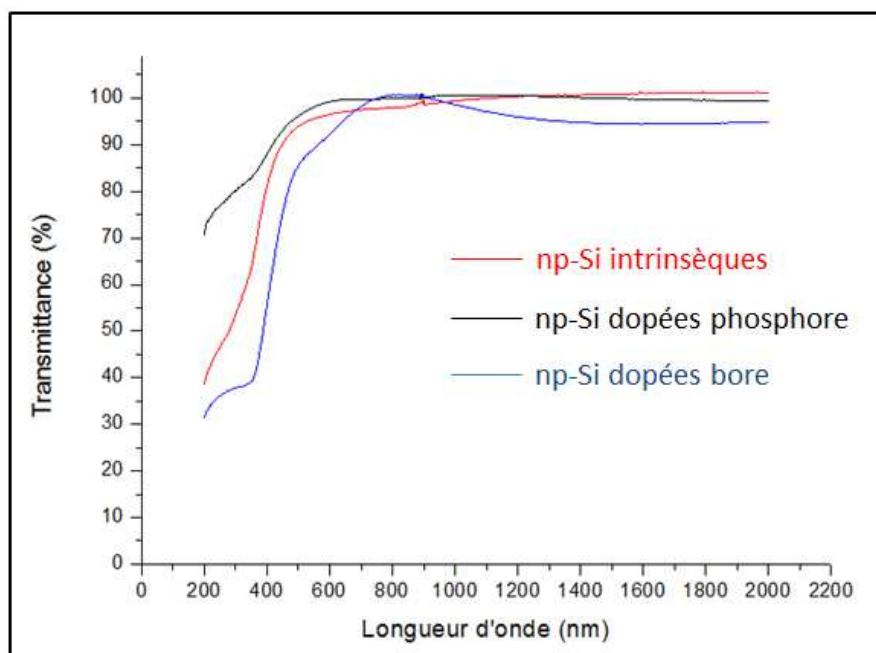


Figure 77 : spectres UV-Visible en transmission de films constitués de np-Si seules déposées sur quartz. Ces mesures ont été réalisées juste après synthèse des couches.

Notre première remarque concerne l'absence quasi totale d'oscillations, caractéristiques des interférences dues aux réflexions multiples au niveau des interfaces air/film et film/substrat.

Une raison possible est que la différence d'indice de réfraction entre les films de np-Si (dopées ou non) et le substrat est trop faible pour occasionner les réflexions à l'origine de ces interférences. Certains auteurs [129] ont déterminé par ellipsométrie l'indice de réfraction de films de np-Si d'environ 3,5 nm de diamètre. Ils reportent des valeurs allant de 1,7 à 1,9 sur la gamme spectrale 200-850 nm. Sachant que l'indice de réfraction du quartz est de 1,54 cette explication est plausible. Cependant, connaissant la morphologie de nos couches de np-Si et en particulier la rugosité de leur surface, nous suspectons fortement un effet lié à la diffusion. Les interfaces étant rugueuses, les phénomènes de réflexion sont sans doute minoritaires par rapport aux phénomènes de diffusion, ce qui conduit à une diminution des interférences optiques. Remarquons tout de même que le film constitué des np-Si dopées au bore semble exhiber une oscillation à 800 nm. Ceci est évidemment insuffisant pour pouvoir utiliser correctement le modèle de Swanepoel [105] mais pourrait être imputé à une légère différence d'indice de réfraction de la couche de np-Si dopées au bore par rapport aux deux autres.

Les différences entre les valeurs de transmission des couches pour une longueur d'onde donnée ne peuvent pas être interprétées à partir de ces spectres. Pour cela une normalisation par rapport à l'épaisseur est nécessaire. Cependant, ces spectres renseignent sur le seuil d'absorption des couches (valeur de la longueur d'onde à partir de laquelle la transmission chute rapidement). Grossièrement, on peut dire que le seuil d'absorption de ces films se situe entre 500 et 700 nm. Bien que peu précises ces valeurs ont le mérite de mettre en évidence un effet de confinement quantique dû à la nanostructuration du silicium. En effet, avec un gap de 1,12 eV le silicium possède un seuil d'absorption aux alentours de 1100 nm.

Le graphe des coefficients d'absorption des trois films est représenté sur la figure 78 ci-dessous. Rappelons que le coefficient d'absorption se calcule à partir de la loi de Beer-Lambert, selon l'expression suivante :

$$T(\lambda) = e^{-\alpha(\lambda)d}$$

Où $T(\lambda)$ est la transmittance mesurée en fonction de la longueur d'onde, $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption, et d l'épaisseur des couches déterminées par MEB. De fait, nous

considérons que les couches sont parfaitement denses ce qui n'est pas le cas, et sous-estimons ainsi le coefficient d'absorption de nos couches.

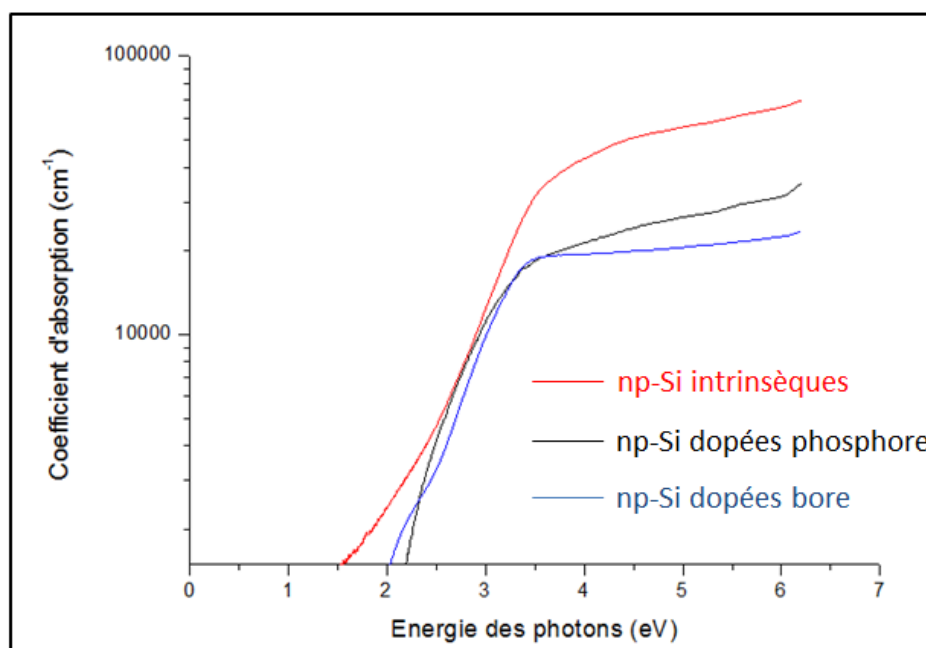


Figure 78 : spectres UV-Visible en transmission de films constitués de np-Si seules déposées sur quartz.

Cette figure met en évidence une meilleure absorption des np-Si intrinsèques par rapport aux np-Si dopées, et ce sur toute la gamme UV-Vis. En particulier, pour les hautes énergies (>3 eV), le coefficient d'absorption de la couche de np-Si non dopées est supérieur d'un facteur 2 à 3 à ceux mesurés pour les couches de np-Si dopées.

Comparons maintenant le coefficient d'absorption du film constitué de np-Si intrinsèques par rapport à celui du silicium massif. En particulier, dans la région de forte absorption (au-dessus de 3 eV) le coefficient d'absorption du silicium massif est supérieur à celui de notre couche de np-Si non-dopées environ d'un facteur 10. Cela étant, il faut se rappeler que le coefficient d'absorption mesuré sur nos couches ne prend pas compte leur porosité. Ce n'est évidemment pas le cas puisque, nous le savons, ces couches de np-Si sont extrêmement poreuses. Si on considérait par exemple une porosité de 70 % (comme cela a été déterminé sur des couches de np-Si libres [129]), on gagnerait un peu plus d'un facteur 3 sur le coefficient d'absorption calculé dans nos couches. On pourrait aussi retirer la contribution de l'épaisseur d'oxyde natif présente sur les np-Si produites dans notre réacteur de pyrolyse

laser sur l'épaisseur totale de nos couches. Malgré ces possibles améliorations de la modélisation de l'épaisseur effective de silicium dans notre couche, son coefficient d'absorption resterait néanmoins inférieur à celui du silicium massif.

Pour se donner une idée de la viabilité d'un dispositif photovoltaïque constitué d'une couche de np-Si dans le contexte des couches minces, calculons l'épaisseur d'une couche de np-Si nécessaire à l'absorption des photons de haute énergie (gamme d'énergie d'intérêt pour la couche nanostructurée). Par exemple, pour un photon de 3 eV le coefficient d'absorption de notre couche de np-Si intrinsèque est de $1,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à une épaisseur nécessaire de matériau d'environ 830 nm. Cette valeur d'épaisseur, inférieure au micron, est en bonne adéquation avec le critère « couche mince » associé aux cellules solaires de nouvelle génération.

Ces mesures du coefficient d'absorption de nos couches permettent aussi, grâce au modèle de Tauc, de remonter au gap optique de ces couches. Les tracés de Tauc des couches de np-Si libres sont présentés sur la figure suivante.

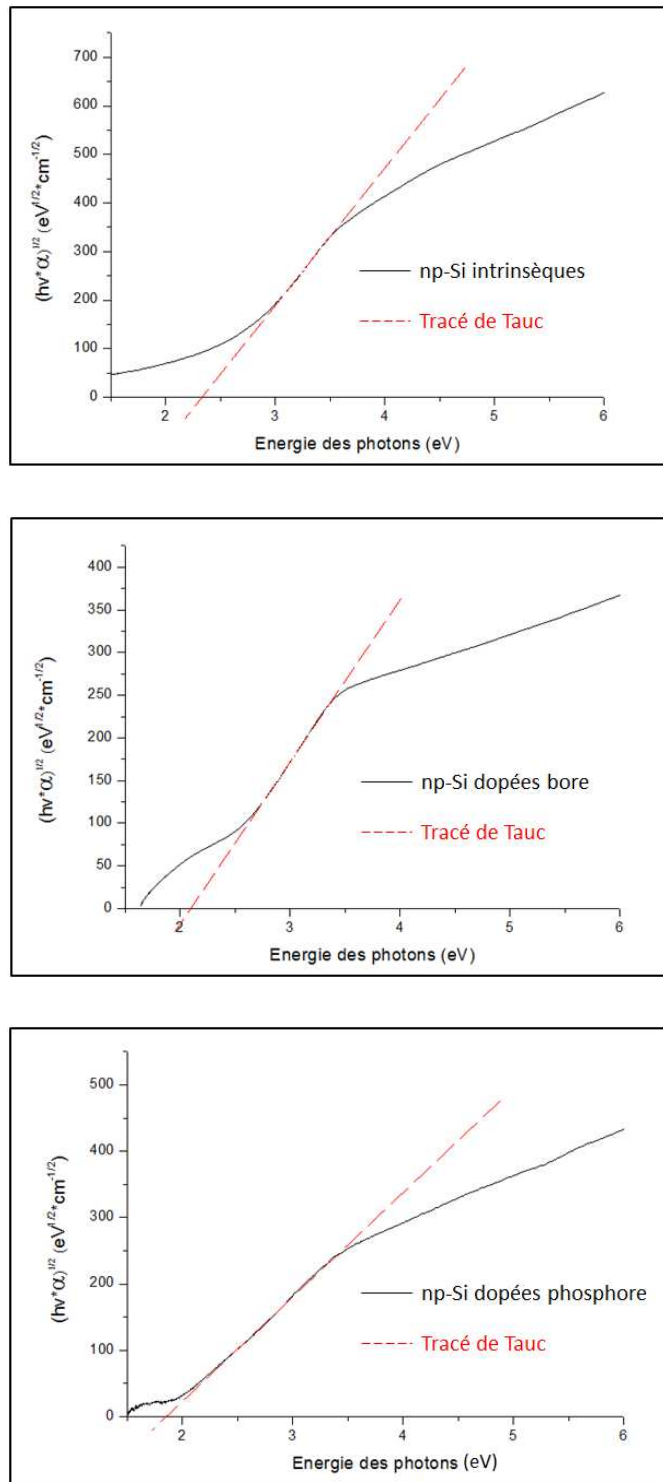


Figure 79 : tracé de Tauc correspondant aux trois couches de nc-Si libres (Dnp-Si(I), Dnp-Si(B2), Dnp-Si(P2)) déposées sur quartz. Pour une meilleure lisibilité les graphes sont représentés séparément.

L'intersection entre la tangente (ligne de pointillés) à la partie linéaire de la courbe et l'axe des abscisses donne le gap, estimé par la méthode de Tauc.

La méthode de Tauc, comme expliqué précédemment, consiste à représenter $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, où α est le coefficient d'absorption en cm^{-1} , et $h\nu$ est l'énergie des photons

en eV. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe ainsi obtenue jusqu'en $(\alpha \cdot hv)^{1/2}=0$ donne l'énergie du gap. L'erreur induite lors du tracé de cette tangente engendre une incertitude d'environ 0,1 eV sur la valeur de l'énergie du gap estimée. Reprenons dans le tableau ci-dessous les valeurs de l'énergie du gap, déterminée par la méthode de Tauc, pour les trois couches de np-Si libres.

Type de dopage	Intrinsèque	Bore	Phosphore
E_{gap} (eV) ($\pm 0,1$ eV)	2,35	2,1	1,85
Modèle de Tauc			

Tableau 9 : valeur de l'énergie du gap, estimée par le modèle de Tauc, en fonction du type de dopage pour les couches de np-Si libres.

Selon le modèle de Delerue, permettant de déterminer la largeur de la bande interdite en fonction de la taille des np-Si, on obtient un E_{gap} supérieur à 2 eV pour des np-Si dont le diamètre est inférieur à 3 nm.

Type de dopage	Intrinsèque	Bore	Phosphore
Diamètre moyen des np-Si (nm).	2,4	2,8	3,5
Modèle Delerue			

Tableau 10 : diamètre moyen des np-Si en fonction du dopage, déterminé par le modèle de Delerue.

Les valeurs données dans le tableau 10 sont inférieures à celles des domaines cristallins observés par HRMET. Notamment pour les np-Si intrinsèques, nous avons déterminé par METHR une taille moyenne des domaines cristallins d'environ 4 nm, à comparer avec la valeur de 2,8 nm donnée par le modèle de Delerue. L'incertitude induite par le tracé de Tauc (0,1 eV), se reporte sur la valeur du diamètre estimé par le modèle de Delerue (Dans cette gamme de taille, une incertitude de 0,1 eV sur la valeur du gap donne une incertitude d'environ 0,2 nm sur le diamètre calculé). Par ailleurs, dans le chapitre bibliographique nous avons soulevé l'ambiguïté concernant la nature du gap des np-Si. Or l'hypothèse sur le caractère direct ou indirect du gap des np-Si joue un rôle lors de l'utilisation du modèle de Tauc. Dans l'étude de l'énergie du gap ci-dessus nous avons considéré que le gap des np-Si est indirect, voyons ce qu'il en est en faisant l'hypothèse que nos couches de np-Si se comportent comme un matériau à gap direct. Dans ce cas il faut représenter $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de hv. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau suivant.

Type de dopage	Intrinsèque	Bore	Phosphore
E_{gap} (eV) ($\pm 0,1$ eV) Modèle de Tauc Hypothèse : gap direct	2,5	2,65	2,25
Diamètre moyen des np-Si (nm) Modèle Delerue	2,1	1,95	2,5

Tableau 11 : valeur de l'énergie du gap en fonction du type de dopage, pour les couches de np-Si libres en faisant l'hypothèse que leur gap est direct. La taille moyenne des particules déduite par le modèle de Delerue est aussi donnée.

Les valeurs de la largeur de bande interdite, ainsi que les tailles moyennes de np-Si obtenues dans ce cas s'écartent encore plus des valeurs attendues de par l'observation HRTEM des np-Si. Ce résultat semble indiquer que l'hypothèse d'un gap indirect est la plus adaptée pour l'étude de nos np-Si. Notons tout de même que ces valeurs sont relativement proches de celles obtenues avec l'hypothèse indirect ce qui pourrait suggérer effectivement une « directisation » du gap des np-Si lorsque leur taille diminue. Il serait intéressant, par exemple, de faire ce même type d'étude avec des particules encore plus petites (<3 nm) et de vérifier dans ce cas laquelle des hypothèses donne le résultat le plus cohérent.

Si nous reprenons à présent les valeurs de E_{gap} présentées dans le tableau 9 (Tauc, hypothèse : gap indirect), Il est clair que toutes les couches de np-Si, quel que soit le dopage, exhibent un fort confinement des excitons. Ce confinement est caractérisé par une augmentation importante du gap, passant de 1,12 eV pour le silicium massif à des valeurs autour de 2 eV pour nos couches et culminant jusqu'à 2,35 eV pour le film constitué de np-Si intrinsèques libres. Par ailleurs, les différences observées au niveau de la valeur E_{gap} de nos np-Si en fonction du dopage sont significatives. Il est intéressant de remarquer que les couches constituées par les np-Si dopées (bore ou phosphore) présentent une énergie de gap plus faible (respectivement 2,1 eV et 1,85 eV) que celle obtenue pour la couche de np-Si non dopées (2,35 eV). Pourtant toutes les particules ont été synthétisées dans les mêmes conditions, à ceci près qu'une fraction de l'hélium des gaz d'entrée est remplacé par un mélange hélium+phosphine (ou diborane) pour les np-Si dopées au phosphore (ou au bore).

Etude du vieillissement sous air

Nous nous sommes aussi intéressés au vieillissement de ces couches de np-Si libres. Du fait de l'absence de matrice protectrice, ces particules sont exposées à l'air et sont donc potentiellement soumises au phénomène d'oxydation. Des mesures similaires de spectroscopie optiques UV-Vis ont été effectuées sur nos couches après une semaine d'exposition à l'air. Les résultats obtenus concernant les tracés de Tauc sont représentés sur la figure 80 ci-dessus.

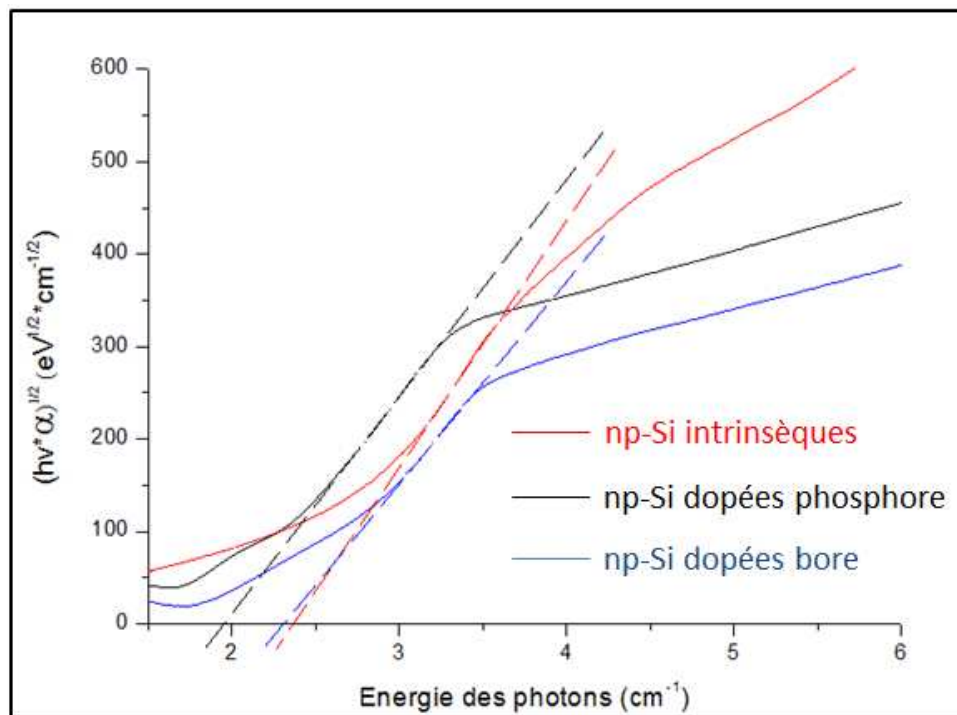


Figure 80 : tracés de Tauc correspondant aux trois couches de nc-Si libres (intrinsèques, dopées bore, dopées phosphore) déposées sur quartz et exposées à l'air durant une semaine. Les tangentes permettant l'estimation du gap par la méthode de Tauc sont représentées en lignes pointillés.

Un tableau récapitulatif des valeurs de E_{gap} en fonction du dopage et de l'exposition à l'air est donné ci-dessous.

Type de dopage	Intrinsèque	Bore	Phosphore
E _{gap} (eV) ($\pm 0,1$ eV) Après synthèse	2,35	2,1	1,85
E _{gap} (eV) ($\pm 0,1$ eV) Exposition à l'air	2,35	2,3	1,95

Tableau 12 : valeur de l'énergie du gap en fonction du type de dopage, pour les couches de np-Si libres fraîchement synthétisées et après une semaine d'exposition à l'air.

Les valeurs de E_{gap} obtenues pour les couches de np-Si libres exposées à l'air durant une semaine sont très proches voire identiques à celles déterminées pour les couches directement après synthèse. On remarque néanmoins une légère différence en ce qui concerne les couches constituées de np-Si dopées. En effet, une augmentation de E_{gap} de 0,2 eV et de 0,1 eV est observée respectivement pour le dopage au bore et au phosphore, tandis que la valeur de E_{gap} pour les np-Si non dopées reste la même (2,35 eV). Cette augmentation mesurée reste cependant dans le domaine d'incertitude du calcul de τ_{auc} et doit donc être interprétée avec précaution. L'augmentation de la valeur de E_{gap} peut être corrélée à une réduction de la taille des np-Si, due à l'oxydation de la surface de ces mêmes particules. Ce résultat surprenant pourrait être attribué à un phénomène d'oxydation exacerbé lorsque les np-Si sont dopées.

3.3. Propriétés électriques des couches de np-Si

Afin de caractériser la capacité des couches de np-Si libres à conduire le courant, nous avons effectué différents dépôts sur des peignes interdigités placés dans la chambre de propagation. Nous allons dans un premier temps décrire les peignes ayant permis ces mesures. En particulier, nous nous intéresserons à leur géométrie et nous définirons l'expression permettant de déduire la résistivité des films de np-Si en considérant que ceux-ci sont parfaitement denses. Les valeurs de résistivité seront discutées et comparées à la littérature. Enfin, nous essayerons d'établir un modèle plus représentatif de nos films de np-Si déposés sur peignes interdigités. Une étude de vieillissement à l'air sera présentée à la fin de cette section.

3.3.1. Géométrie des peignes interdigités

L'utilisation de peignes interdigités permet d'effectuer des mesures électriques sur des matériaux très résistifs, et présente l'avantage de s'affranchir de l'épaisseur de la couche de

matériaux déposée à la condition que cette dernière soit suffisamment épaisse afin de recouvrir entièrement les peignes sur une hauteur supérieure à leur épaisseur. En effet l'épaisseur de la couche active pour le transfert des charges se limite, en première approximation, à l'épaisseur des doigts des peignes (électrodes).

Les peignes interdigités sont déposés par évaporation sur des substrats de verre. Une couche d'accroche de 5 nm, constituée de chrome, est déposée au préalable afin de garantir la bonne adhésion de la couche d'or de 50 nm servant de contact électrique. La longueur des peignes en regard est de 5mm Une couche de nanoparticules seules (pas de matrice) est alors déposée par-dessus ces peignes, avec une épaisseur de l'ordre de 500 nm. La figure suivante présente la morphologie de ces peignes.

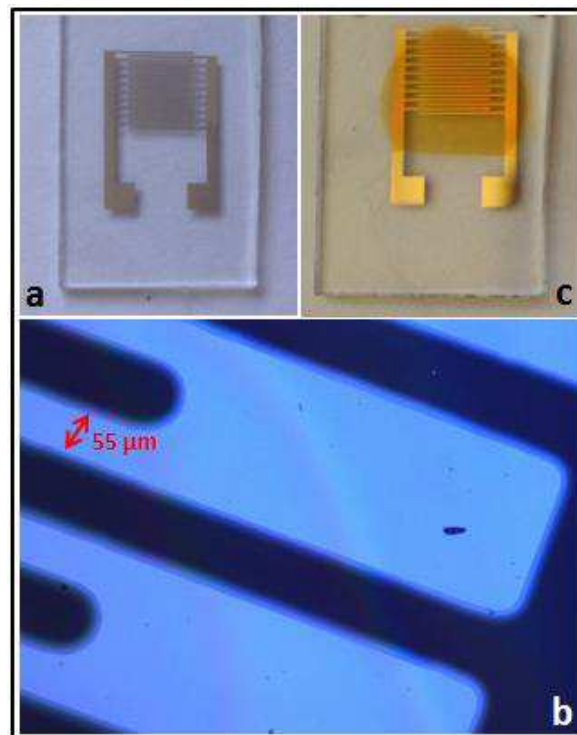


Figure 81 : (a) photographie d'un contact constitué de deux peignes interdigités réalisé au LFP, (b) cliché de microscopie optique en transmission d'un peigne, (c) ces mêmes peignes après dépôt de np-Si libres.

La figure 81(b) présente un cliché de microscopie optique en transmission des peignes. De ce fait, le dépôt métallique constitutif des peignes apparaît en contraste foncé, tandis que les espaces entre les doigts des peignes (substrat de verre) apparaît en clair. On remarque une zone de transition définie par les contours des peignes qui provient d'un gradient

d'épaisseur du dépôt d'or dans ces régions. Ce gradient s'explique par un phénomène d'ombrage dû à l'épaisseur non nulle des masques utilisés lors de l'évaporation de l'or sur le substrat de verre.

La figure 81(c) montre que la dimension des peignes est bien adaptée à la taille des dépôts (reliée au diamètre du faisceau de nanoparticules issues de l'extraction au niveau du dépôt) puisque ceux-ci recouvrent bien l'intégralité de l'espace interdigité des peignes. Lors du dépôt, les points de contacts des peignes sont masqués afin d'éviter de déposer des np-Si à cet endroit.

Les électrodes de mesures sont placées au niveau des points de contacts des peignes. L'électromètre donne la valeur du courant circulant dans la couche en fonction de la tension appliquée à ses bornes ce qui permet de déduire la résistance (R) des couches de np-Si libres. A partir de la valeur de la résistance on remonte aisément à la résistivité grâce à l'équation suivante :

$$\rho = \frac{RS}{L}$$

Avec S/L le facteur géométrique provenant de la topologie des peignes où L représente la distance entre deux doigts en regard et S est la section droite de l'espace inter-doigts (cf figure 82).

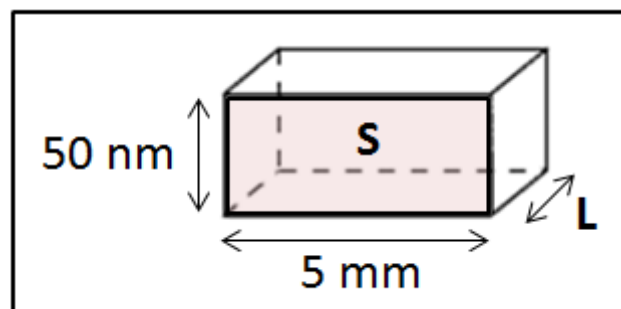


Figure 82 : parallélépipède rectangle défini par le volume entre deux doigts en regard.

Avec $L = 55 \mu\text{m}$, $S = 2,5.10^{-6} \text{ cm}^2$.

Dans notre cas on obtient donc un facteur géométrique $S/L = 4,5.10^{-4}$ cm. La résistance R , quant à elle, est égale à la somme des résistances R_i de tous les parallélépipèdes rectangles en configuration parallèle.

$$\frac{1}{R} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i}$$

En remplaçant R par son expression on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i} = \sum_{i=1}^n \frac{S_i}{\rho L_i}$$

On peut raisonnablement considérer que le facteur géométrique est le même pour tous les espaces inter-doigts, il vient donc :

$$\frac{1}{R} = n * \frac{1}{\rho} * \frac{S}{L} \Rightarrow \rho = \frac{nRS}{L}$$

Sachant que nos peignes sont constitués de 20 doigts, il y a $n=19$ parallélépipèdes soit :

$$\rho = 19 * R * 4,5.10^{-4} \Omega\text{cm}$$

3.3.2. Détermination de la résistivité des films de np-Si libres

A présent que nous avons déterminé l'équation permettant d'obtenir la résistivité des films de np-Si à partir de la valeur de résistance déduite des courbes $I(V)$, nous allons pouvoir comparer cette grandeur en fonction du type de dopage et de la concentration en dopants.

La caractéristique $I(V)$ d'un de ces dépôts est présentée à titre d'exemple sur la figure suivante.

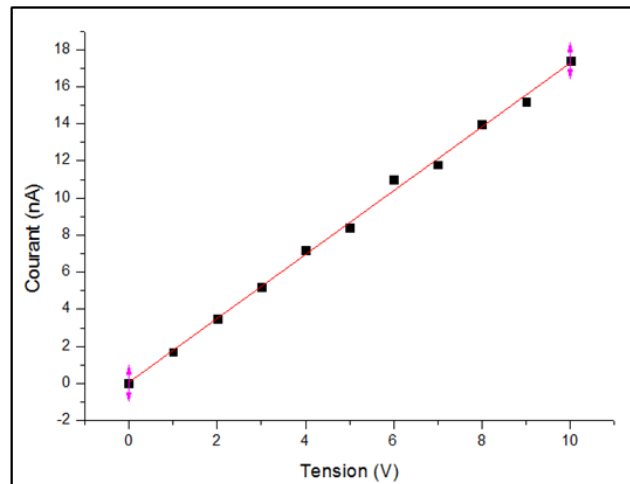


Figure 83 : caractéristique I(V) du dépôt Dnp-Si(P2). La droite correspond à la régression linéaire calculée entre 0 V et 10 V.

Comme le montre la figure ci-dessus, le dépôt Dnp-Si(P2) présente une caractéristique I(V) linéaire ce qui correspond à un comportement ohmique (purement résistif). On remarque effectivement qu'un fit linéaire reproduit fidèlement la tendance de la courbe I(V). Ceci est le cas pour l'ensemble des dépôts que nous avons réalisés. La valeur de la résistance R, nécessaire à la détermination de la résistivité, est donnée par l'inverse de la pente de cette droite.

Le tableau suivant présente l'ensemble des valeurs de résistivité déterminées sur les différentes couches de np-Si déposées sur peignes.

Nom	R (MΩ)	ρ (Ω. cm)
Dnp-Si(I)	14900	$1,27.10^8$
Dnp-Si(P1)	2470	$2,11.10^7$
Dnp-Si(P2)	580	$4,96.10^6$
Dnp-Si(P3)	30,5	$2,61.10^5$
Dnp-Si(P4)	0.233	$1,99.10^3$
Dnp-Si(B1)	11000	$9,41.10^7$
Dnp-Si(B2)	43,3	$3,70.10^5$
Dnp-Si(B3)	2400	$2,05.10^7$

Tableau 13 : récapitulatif des valeurs de résistances et de résistivités selon les dépôts de np-Si.

La détermination de la résistivité de ces dépôts donne plusieurs informations intéressantes. Tout d'abord, compte tenu de la structure des couches qui sera discutée plus bas on peut considérer que ces valeurs de résistivité sont relativement basses. En effet, même si ces valeurs restent élevées dans l'absolu (notamment si on les compare aux monocristaux de Si dopés), elles doivent être comparées aux valeurs reportées dans la littérature sur des systèmes nanostructurés équivalents. Si l'on s'intéresse maintenant à l'effet du dopage, on remarque que les couches constituées de np-Si dopées présentent toutes des valeurs de résistivité plus faibles que celle obtenue sur la couche de np-Si intrinsèque. L'influence des atomes dopants sur la résistivité peut s'expliquer à la fois par une meilleure passivation de la surface des np-Si dopées par rapport aux np-Si non-dopées, mais surtout par l'incorporation active des impuretés dopantes au sein du réseau de silicium, ce qui a pour effet d'augmenter le nombre de porteurs.

Dans le cas du dopage au phosphore, on remarque une décroissance progressive de la résistivité lorsque l'on augmente la concentration en phosphine dans le mélange de réactifs.

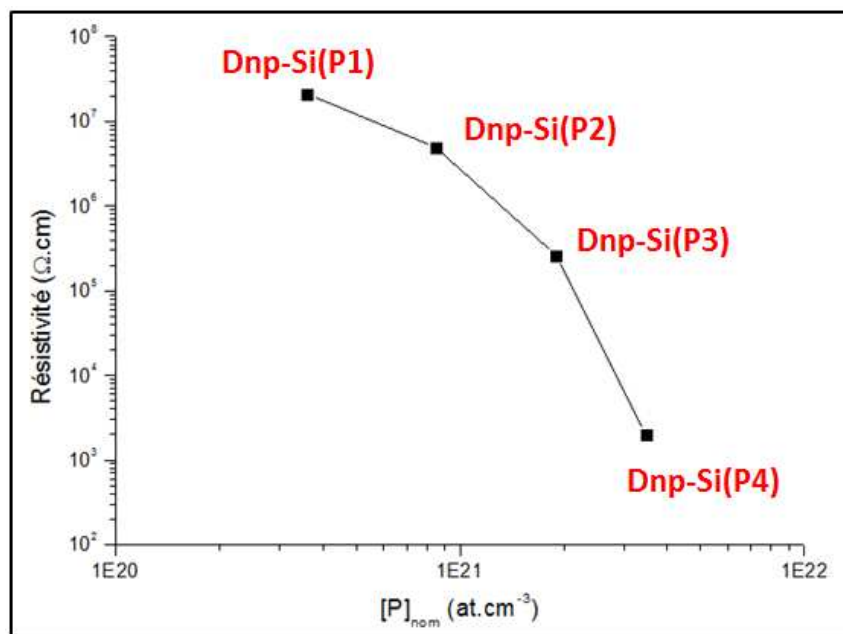


Figure 84 : évolution de la résistivité en fonction de $[P]_{nom}$ (le graphe est présenté en échelles logarithmique).

L'allure de la courbe présentée ci-dessus est particulièrement intéressante. On remarque que la résistivité décroît d'abord modérément, chutant environ d'un ordre de grandeur entre chaque échantillon, puis décroît fortement pour le taux de dopage le plus important.

On observe en effet une diminution de la résistivité de plus de deux ordres de grandeur entre Dnp-Si(P3) et Dnp-Si(P4). En confrontant ces résultats aux analyses RPE sur np-Si seules, détaillées dans le chapitre III, il est légitimement raisonnable de formuler une hypothèse. Nous avons vu en effet que l'incorporation active des atomes de phosphore n'était clairement visible, en RPE, qu'à partir d'une valeur de $[P]_{\text{nom}}$ de $9,25 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$, alors qu'avant cette valeur le signal RPE est dominé par les liaisons pendantes. On peut donc imaginer que la diminution de la résistivité observée entre Dnp-Si(I) et Dnp-Si(P1) d'une part, et Dnp-Si(P1) et Dnp-Si(P2) d'autre part, provienne de la passivation des np-Si, puis que la chute brutale de la résistivité pour la couche contenant les np-Si les plus dopées soit due à l'incorporation active des dopants de type n. Nous pouvons, par ailleurs, définir la concentration critique en phosphore au-delà de laquelle la résistivité est contrôlée par l'activation de ces impuretés : $[P]_{\text{nom}} = 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$.

Ces résultats sont encourageants au regard de l'application visée. En outre, ils mettent en évidence, une fois de plus, l'efficacité du dopage n en cours de croissance des np-Si synthétisées par pyrolyse laser. Notons que l'équipe de Green a obtenu une valeur de résistivité minimale de l'ordre de $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ sur une couche nanocomposite np-Si/SiO₂ contenant du phosphore et recuite à haute température [130].

Cependant, en comparaison des valeurs de résistivité mesurées dans le silicium monocristallin ou polycristallin, les valeurs déterminées sur nos échantillons sont très élevées. La figure suivante présente les variations de résistivité observées dans le poly-Si, pour différentes tailles de cristallites, en fonction de la concentration en atomes dopants.

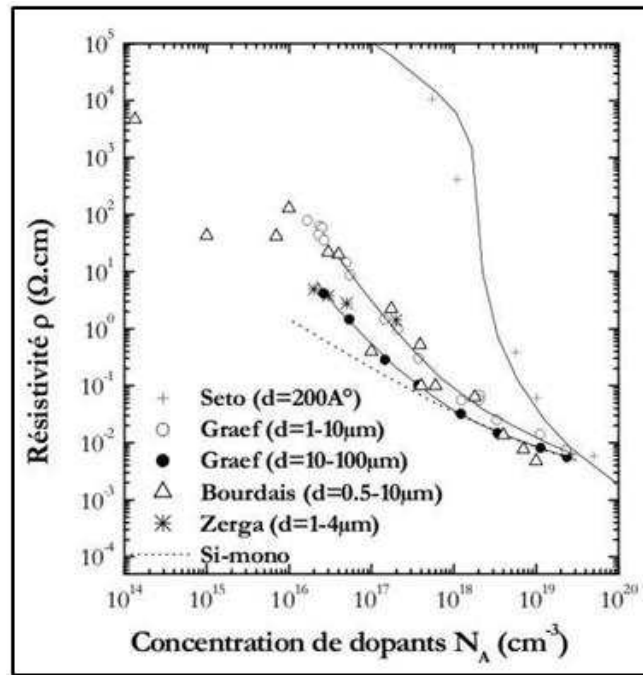


Figure 85 : évolution de la résistivité du silicium mono et poly cristallin en fonction de la concentration atomique en atomes dopants. Tirée de [131]. Références associées [25] [132] [133].

Plusieurs remarques sont nécessaires afin de bien interpréter la figure 85 ci-dessus, et de pouvoir ainsi confronter au mieux nos résultats.

- (1) Tout d'abord on voit que la résistivité du Si monocristallin est toujours inférieure à celle du silicium polycristallin, bien que les différences soient d'autant plus faibles que la taille des grains dans le Si polycristallin est grande et que la concentration en porteurs est importante. Ceci est connu depuis longtemps et a été discuté dans le chapitre I (Rappelons simplement le modèle de Kamins [27] qui fait la corrélation entre la surface spécifique des joints de grains et le nombre de porteurs piégés). En particulier, des valeurs de résistivités nettement supérieures sont mesurées pour l'échantillon polycristallin dont la taille des grains est la plus faible (Seto, $d=20$ nm) ce qui peut s'expliquer par l'augmentation importante de la surface spécifique des grains lorsque la dimension de ces derniers devient nanométrique.
- (2) Ensuite, il est important de noter que la concentration de dopants N_A donnée en abscisses rend compte de la totalité des atomes d'impuretés insérés dans le silicium et pas seulement ceux incorporés en position active. Dans le cas du silicium monocristallin cette distinction n'est jamais faite puisque le nombre de porteurs

libres (déterminé généralement par effet Hall) est très proche du nombre d'atomes dopants insérés. En revanche, pour le silicium polycristallin un écart plus ou moins important (en fonction de la taille des grains) existe entre ces deux quantités, en raison de la ségrégation des dopants aux joints de grain; c'est justement ce qui explique la convergence des valeurs de résistivités des deux types de silicium pour les très hauts taux de dopage.

En première approximation, nos films de np-Si libres peuvent être assimilés à des couches de silicium polycristallin dont la taille des domaines serait nanométrique. Il est donc logique que les valeurs de résistivité obtenues sur nos films de np-Si, dont le diamètre est d'environ 5 nm, soient supérieures à celles mesurées pour du silicium monocristallin et polycristallin. De plus, les films nanocristallins mentionnés ci-dessus sont parfaitement denses alors que les nôtres, constitués de nanoparticules libres, sont extrêmement poreux.

Notons que les variations de résistivité observées entre les différentes couches de np-Si dopées au phosphore ressemblent étrangement à celles obtenues par Seto sur des couches de poly-Si dont la taille des cristaux vaut 20 nm (voir figure 85). Son étude fait apparaître une concentration critique d'environ $10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$. L'augmentation du rapport (S/V) est drastique pour les np-Si inférieures à 20 nm (voir chapitre I section 2.3). Une quantité de phosphore de plus en plus importante est donc nécessaire pour passiver les liaisons pendantes et passer ainsi dans un régime de résistivité contrôlé par l'incorporation active des impuretés dopantes.

Malheureusement, pour des raisons techniques, nous ne pouvons pas pour le moment augmenter plus la concentration en phosphine dans le mélange réactionnel. Il est vraisemblable qu'une telle augmentation améliorerait encore les propriétés de conduction de nos couches de np-Si libres.

L'effet du dopage au Bore est plus délicat à interpréter.

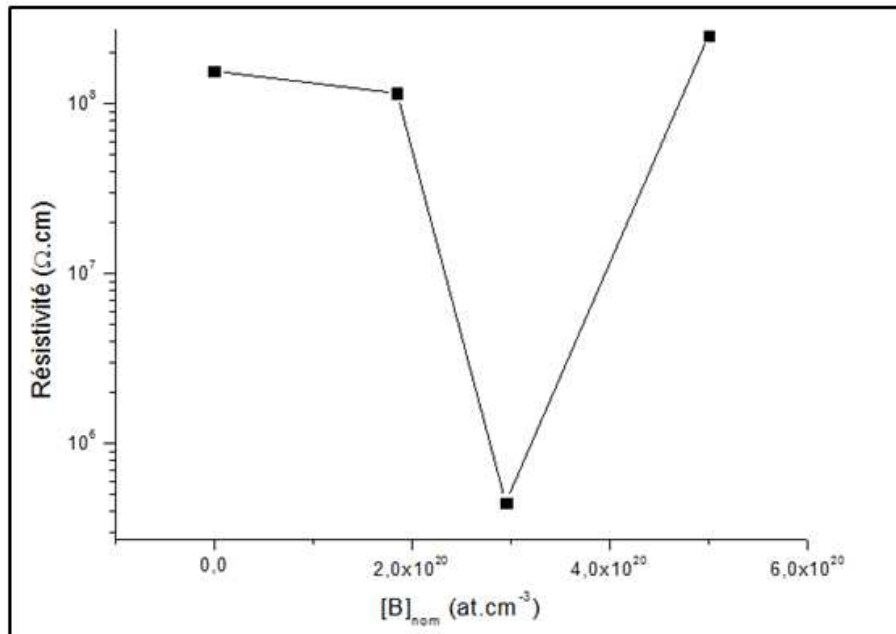


Figure 86 : évolution de la résistivité des couches de np-Si seules dopées au bore en fonction de $[B]_{nom}$ (le graphe est présenté sur une échelle semi-logarithmique). La valeur de la résistivité de la couche constituée de np-Si intrinsèques est aussi donnée.

On observe une chute importante de la résistivité (cf figure 86) lorsque la concentration atomique en B par rapport à Si passe de 0.37 % à 0.59 %, suivie d'une augmentation de la résistivité pour une concentration atomique en bore de 1 %. Si l'on analyse ces résultats à la lumière des mesures Raman effectuées sur les np-Si dopées au bore, on peut imputer cette augmentation de la résistivité (pour le plus haut taux de dopage type p testé dans cette étude) à l'amorphisation du réseau de silicium due à l'incorporation des atomes de bore. Incorporation qui, d'ailleurs, n'a pu être qualifiée avec certitude par les mesures RPE.

3.3.3. Affinage du modèle de résistivité

Comme mentionné précédemment, la structure de nos films constitués de chainettes de nanoparticules est par essence néfaste au transport de charge de par les nombreuses interfaces rencontrées. Le calcul de la résistivité, tel que nous venons de le voir, en fonction de la résistance mesurée des couches de np-Si déposées sur peignes interdigités, suppose une surface de contact totale entre les np-Si et les doigts métalliques. Ceci n'est évidemment pas le cas dans nos films de np-Si puisque, non seulement ils sont extrêmement poreux mais surtout les zones de contact entre les np-Si et les doigts des peignes sont ponctuelles (les np-

Si pouvant être vu comme des sphères dures). Afin de rendre compte de l'effet de cette structure sur les mesures de résistivité, un modèle très simplifié est proposé ci-dessous.

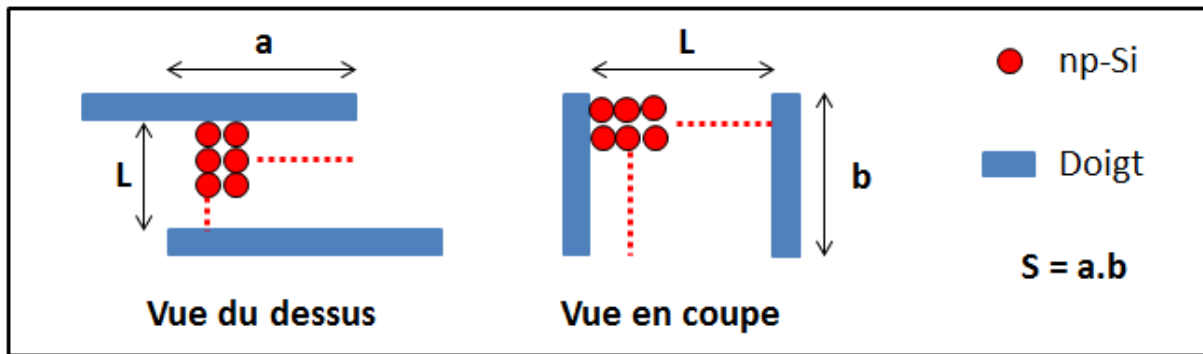


Figure 87 : représentation schématique de l'agencement des np-Si dans le film déposé sur les peignes métalliques. a = longueur des doigts en regard, b = épaisseur des doigts, c = distance entre les doigts, et S = section droite de l'espace inter-peigne.

On considère que les np-Si s'agencent sous forme de chaînettes entre les doigts des peignes. Pour simplifier ces chaînettes sont considérées comme droites, avec un contact unique entre les particules consécutives d'une même chaîne et sans contact inter-chaînes dans le plan ou dans l'épaisseur. En réalité, la forme des agglomérats initiaux (chaînettes de type fractales) et leur agencement sur le substrat est plus complexe.

Soit N : le nombre de np-Si par chaîne, n : le nombre de chaînes par espace inter-doigt, et d : le diamètre des np-Si. On a donc :

$$N = L/d \text{ et } n = S/d^2$$

La résistance série d'une chaîne de np-Si (R_{ch}) s'exprime :

$$R_{ch} = N.R_p + (N - 1)R_c$$

Où R_p est la résistance d'une np-Si, et R_c représente la résistance de contact entre deux np-Si

On sait que $N \gg 1$ donc R_{ch} peut s'écrire :

$$R_{ch} = N(R_p + R_c)$$

La surface de contact entre deux np-Si peut être vue comme un disque de surface $\pi(r)^2$, avec $r \in]0 ; d/2]$ dans le cas d'un contact ponctuel, r tend vers 0 alors qu'il tend vers $d/2$ dans le

cas extrême où la surface de contact est maximisée (présence de cous de frittage entre les particules). En première approximation on considère que les charges traversent un volume défini par cette section et une longueur égale au diamètre de la particule.

$$R_{ch} = N \left(\frac{\rho_m d}{\pi r^2} + R_c \right)$$

Où ρ_m est la résistivité d'une nanoparticule.

Dans cette configuration, la résistance totale entre deux doigts (R_d) s'exprime, en considérant que les chaînes fonctionnent comme un montage parallèle :

$$\frac{1}{R_d} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_c}$$

Les chaînes de np-Si sont considérées comme identiques, donc :

$$R_d = \frac{N}{n} \left(\frac{\rho_m d}{\pi r^2} + R_c \right)$$

Enfin, la résistance totale R_T , valeur correspondant à ce qui est mesuré aux bornes du circuit, est égale à la somme des 19 résistances R_d en parallèles ce qui nous donne :

$$R_T = \frac{N}{19n} \left(\frac{\rho_m d}{\pi r^2} + R_c \right)$$

En remplaçant n et N par leur expression respective, il vient :

$$R_T = \frac{dL}{19S} \left(\frac{\rho_m d}{\pi r^2} + R_c \right)$$

Dans le cas idéal où les particules ont une surface de contact maximale entre elles ($r=d/2$), on obtient :

$$\rho_m = \pi(19SR_T - R_c d)$$

Ce qui peut encore s'écrire :

$$\rho_m = \pi \left(\frac{\rho}{4} - R_c d \right)$$

Où ρ est la résistivité calculée selon l'expression classique utilisée un peu plus haut.

L'exploitation de ce modèle nécessite de connaître la valeur de la résistance de contact entre deux np-Si. Cette valeur est complexe et dépend fortement de la chimie de surface des np-Si et de la surface de contact. À notre connaissance, les mécanismes de conduction entre np-Si ont été étudiés mais en considérant toujours la présence d'une matrice entre les np-Si [134] [135]. L'espace entre les particules est alors pris en compte par l'ajout de barrières de potentiel. De fait nous n'avons pas trouvé de valeur numérique de R_c dans la littérature. La détermination de R_c pourrait permettre d'estimer la résistivité intrinsèque d'une nanoparticule par rapport à la résistivité globale de la couche. Cette dernière valeur reste cependant celle à prendre en considération pour l'application en cellule.

3.3.4. Evolution de la résistivité sous atmosphère ambiante

De la même manière que pour les propriétés optiques, nous avons cherché à déterminer l'influence de la durée d'exposition à l'air sur les valeurs de résistivité de nos films de np-Si libres. Pour ce faire, des mesures de résistivité similaires ont été effectuées plusieurs jours après la synthèse des échantillons. La figure suivante présente l'évolution de la résistivité du dépôt Dnp-Si(P3) sur une semaine d'exposition à l'air.

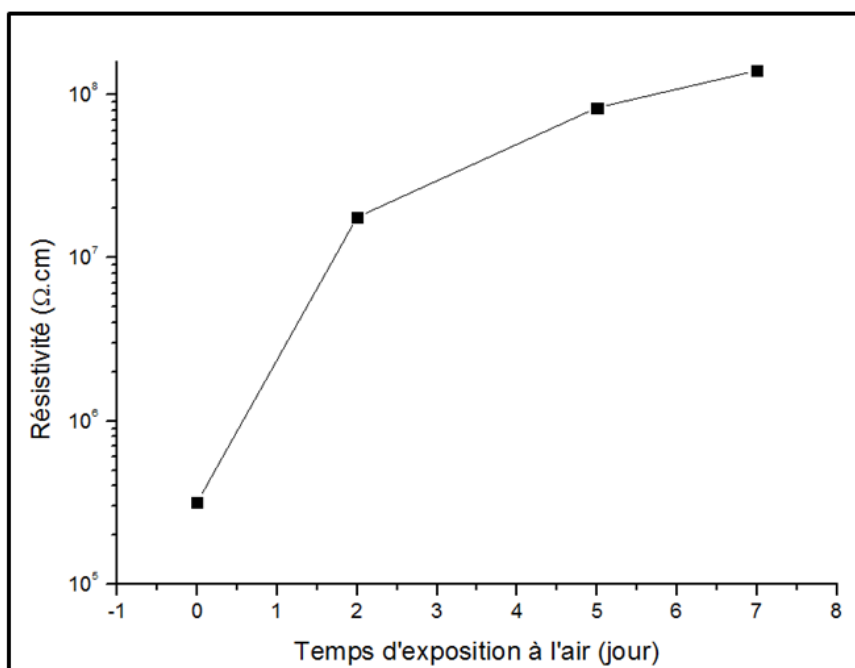


Figure 88 : évolution de la résistivité du dépôt Dnp-Si(P3) en fonction de la durée d'exposition à l'air.

Le graphe présenté sur la figure ci-dessus est particulièrement significatif. La résistivité des dépôts de np-Si libres augmente brutalement lorsque ceux-ci sont exposés durablement à

l'air. En effet, on voit que la résistivité du dépôt Dnp-Si(P3) augmente d'environ trois ordres de grandeur en à peine une semaine. Ce phénomène est tout naturellement imputé à l'oxydation des np-Si constitutives des couches. Il est à noter que cet effet a été observé pour tous les échantillons. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la résistivité augmente de deux ordres de grandeur sur les deux premiers jours d'exposition à l'air. Cette augmentation est ensuite de plus en plus douce, et on constate une augmentation de moins d'un ordre de grandeur sur les cinq derniers jours. L'évolution de la résistivité d'une couche de np-Si seules peut être étudiée dans le cadre du phénomène d'oxydation. Ainsi, dans les premiers instants, l'oxydation est très efficace et une couche d'oxyde natif se forme à la surface des np-Si. La formation de cette couche d'oxyde a deux conséquences majeures : d'une part elle limite fortement les propriétés de conduction des np-Si, et d'autre part elle constitue une barrière à la diffusion de nouveaux atomes d'oxygènes. Aussi l'oxydation des np-Si est-elle de moins en moins efficace, et on voit qu'en quelques jours la valeur maximale (ou pratiquement) de la résistivité est atteinte ; elle correspond à la croissance maximale de la couche d'oxyde, en condition passive, pour nos np-Si de 5nm de diamètre. Ce résultat est essentiel puisqu'il prouve à lui seul que des couches de np-Si libres ne peuvent en aucun cas être utilisés dans un dispositif photovoltaïque.

4. Co-dépôt np-Si/SiO₂

L'élaboration de couches nanocomposites par notre procédé couplé pyrolyse-magnétron passe par le dépôt simultané des np-Si, entraînées par jet supersonique, et de la matrice SiO₂. Dans la partie précédente nous avons déterminé la vitesse de croissance des couches de np-Si libres dans la chambre de dépôt (11,3 nm.min⁻¹). Il est donc important, à présent, de se faire une idée de la vitesse de dépôt de silice avec notre système de pulvérisation magnétron.

4.1. Dépôt de SiO₂ par pulvérisation magnétron

Plusieurs dépôts de SiO₂ seule sur substrats de silicium massif ont été réalisés en faisant varier deux des paramètres de travail les plus importants : la puissance RF, et la pression dans l'enceinte. La pression dans l'enceinte est mesurée à l'aide d'un jauge de type Penning. Un étalonnage de cette jauge avec une mesure de pression absolue, par exemple à l'aide d'une jauge de type Baratron, devrait être effectué pour avoir une échelle des pressions plus exacte en valeur absolue. Cet étalonnage n'a pas pu être réalisé ici pour des raisons

techniques. L'échelle des pressions n'est donc valable qu'à un décalage près qui reste à déterminer. Les résultats sont récapitulés sur la figure suivante.

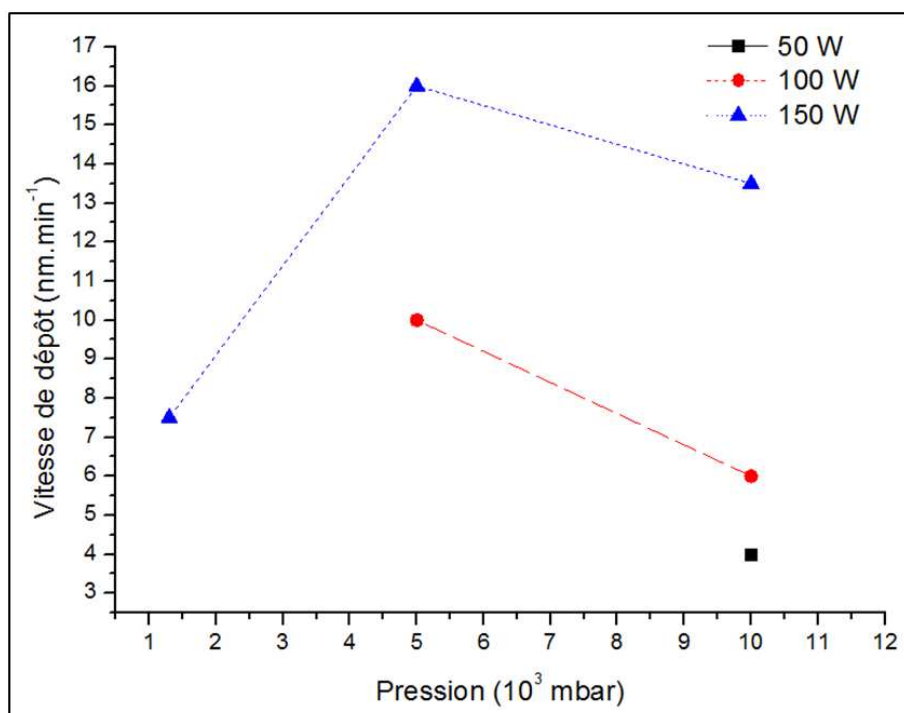


Figure 89 : évolution de la vitesse de dépôt de SiO₂ en fonction de la pression de travail, pour différentes puissances RF. Dans cette étude, chaque couche a été réalisée avec une durée de dépôt de 10 minutes. L'épaisseur des couches est mesurée par MEB, et l'incertitude de ces mesures est fixée à 10 %.

Notons tout d'abord que les conditions que nous avons essayées n'ont pas toutes permis un dépôt de silice. A 50 W, seul le dépôt à la plus haute pression (10^{-2} mbar) a été possible. Pour les pressions plus faibles, cette puissance n'était pas suffisante pour générer un plasma. La figure 89 montre que plus la puissance augmente plus les dépôts sont épais (à durée de dépôt identique), et ce quelle que soit la pression dans l'enceinte. En revanche, l'influence de la pression n'est pas aussi triviale. Les dépôts présentent une épaisseur maximale pour la pression intermédiaire (5.10^{-3} mbar). Ceci est imputé à la diminution du libre parcours moyen des espèces pulvérisées lorsque la pression dans l'enceinte dépasse une certaine valeur critique. Pour une puissance de 150 W, cette pression critique se situe vraisemblablement entre 5.10^{-3} mbar et 10^{-2} mbar.

Dans le souci d'équilibrer les vitesses de dépôt respectives des np-Si et de la silice, nous avons regardé quel jeu de paramètres magnétron permettait d'obtenir une vitesse de dépôt

de matrice la plus proche possible de celle des np-Si. Pour une puissance de travail de 100 W à une pression dans l'enceinte de 5.10^{-3} mbar, une vitesse de dépôt de matrice d'environ 10 nm.min^{-1} ($\pm 1 \text{ nm.min}^{-1}$) a été déterminée ; cette valeur est proche des $11,3 \text{ nm.min}^{-1}$ mesurée pour les np-Si. Remarquons que l'égalité des vitesses n'est pas nécessairement l'optimum, mais représente un bon point de départ pour l'étude de nos couches nanocomposites.

Dans ces conditions, le dépôt de matrice SiO_2 est dense et homogène en épaisseur comme le montre le cliché MEB ci-dessous.



Figure 90 : observation MEB de la couche de silice déposée par pulvérisation magnétron. Pour ce dépôt, la pression dans la chambre était de 5.10^{-3} mbar et la puissance RF utilisée de 100 W.

4.2. Protection des films de np-Si libres par dépôt de SiO_2

Nous avons voulu vérifier le pouvoir protecteur d'une couche de silice, déposée par pulvérisation cathodique magnétron, sur une couche de np-Si libres. Au vu des résultats présentés dans la partie précédente, concernant l'impact dramatique de l'oxydation des np-Si exposées à l'air, il est en effet essentiel de s'assurer que les np-Si puissent conserver leur intégrité par encapsulation dans une couche de silice. Pour ce faire, nous avons donc effectué un dépôt de np-Si seules (type Dnp-Si(B2)) sur lequel, consécutivement, une couche

de silice a été déposée dans la chambre de dépôt. Nous avons ensuite mesuré sa résistivité au cours du temps (sur une semaine d'exposition à l'air) pour tester sa résistance à l'oxydation.

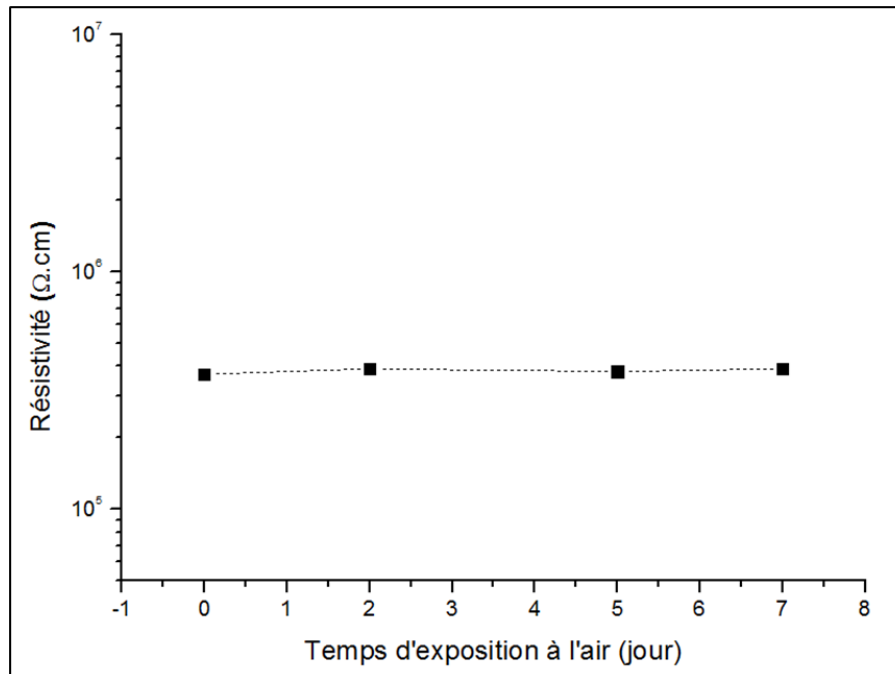


Figure 91 : évolution de la résistivité d'un dépôt de np-Si dopées bore (des conditions identiques à celles employées pour Dnp-Si(B2) ont été utilisées) recouvert d'une couche de silice, en fonction de la durée d'exposition à l'air.

Premièrement on remarque que la résistivité du dépôt, juste après synthèse, est très proche de la valeur obtenue sur Dnp-Si(B2), ce qui confirme la bonne reproductibilité de la synthèse des np-Si par pyrolyse laser. Le léger écart pouvant provenir d'une différence d'agencement des np-Si sur les contacts d'or. Deuxièmement, on constate que la résistivité ne présente pas d'évolution significative selon le temps d'exposition à l'air sur une semaine. Ce résultat est essentiel puisqu'il permet de confirmer l'importance de la présence d'une matrice d'encapsulation pour protéger les np-Si de l'environnement.

Intéressons-nous alors à l'élaboration des couches nanocomposites np-Si/SiO₂.

4.3. Morphologie des co-dépôt np-Si/SiO₂

Nous avons vu dans les paragraphes précédents la morphologie d'un dépôt de silice par pulvérisation magnétron, ainsi que celle d'un dépôt de np-Si seules entraînées par jet supersonique. En réalisant ces deux dépôts simultanément avec le dispositif de couplage

nous avons ainsi pu élaborer des couches nanocomposites. Ces dépôts sont réalisés en disposant le substrat sur un support rotatif, à 45° des flux incidents perpendiculaires des np-Si et de la matrice. A part cela, les différents paramètres (laser, débit, puissance RF, pression dans l'enceinte de dépôt, ...) sont tels qu'ils ont été présentés plus haut.

4.3.1. Simple dépôt nanocomposite

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la morphologie ainsi qu'aux caractéristiques PV d'une couche nanocomposite (type Dnp-Si(P3)) déposée sur un substrat de mono-Si dopé Bore.

4.3.1.1. Morphologie du simple dépôt

La figure suivante présente des clichés MEB de ce système.

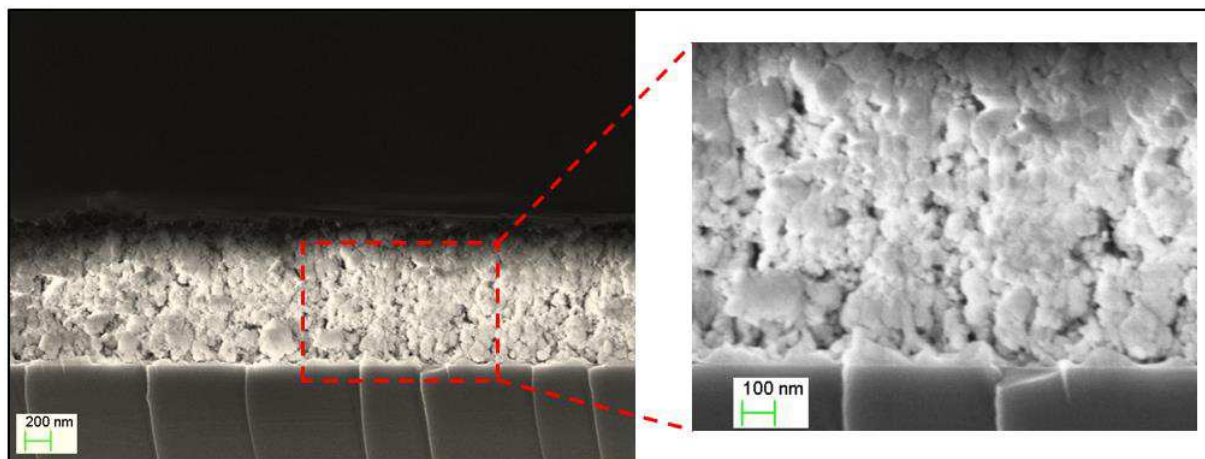


Figure 92 : (à gauche) cliché MEB d'une couche élaborée par un dépôt simultané de SiO_2 et de np-Si dopées (type Dnp-Si(P3)). (à droite) Zoom du cliché MEB dans la zone encadrée en pointillés.

Sur le plan morphologique on constate une structure intermédiaire par rapport à celles observées pour les np-Si d'une part, et la matrice d'autre part. Cette couche est globalement plus dense que celle constituée uniquement de np-Si, mais moins que celle de la silice. Le zoom de la figure ci-dessus nous permet cependant de constater l'apparition de pores de taille importante (en comparaison d'un dépôt de np-Si libres) d'environ 100 nm. Pour le moment, nous manquons de recul pour interpréter rigoureusement ce phénomène. En particulier, les mécanismes de croissance de ces couches nanocomposites originales doivent être étudiés plus en profondeur. L'explication qui nous paraît la plus probable aujourd'hui est liée à la température du substrat. Comme le substrat n'est pas intentionnellement chauffé, tout réarrangement dans la couche est fortement limité. La taille des pores résulte

donc essentiellement de la forme et de la taille des agglomérats de nanoparticules déposés en même temps que la matrice.

Par ailleurs, remarquons que la couche présentée sur la figure 92 dispose d'une épaisseur d'environ 1150 nm (± 100 nm). Le dépôt ayant duré 40 minutes, on remonte à une vitesse de dépôt de $28,7 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\pm 2,5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$). Cette valeur est supérieure à la somme des vitesses de dépôt des np-Si et de la matrice de silice ($21,5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$), mais reste en bon accord ; l'écart pouvant être imputé, en partie, à la présence des pores de plus grande taille dans la couche nanocomposite que dans les dépôt de np-Si libres

4.3.1.2. Caractéristiques PV du simple dépôt

Pour une utilisation de nos systèmes dans un dispositif photovoltaïque, il est essentiel de connaître leur comportement sous illumination. Une première analyse a pu être effectuée sur le simple dépôt nanocomposite (Couche de np-Si type Dnp-Si(P3)) encapsulées dans SiO_2 et déposée sur un substrat de silicium monocristallin dopé au bore. Précisons que cette étude en est au stade préliminaire, en particulier un travail important doit être mené sur la prise de contact. Ici, les contacts ont été pris en face avant, avec les micro-pointes dont l'une est placée sur la couche et l'autre sur le substrat (préalablement découvert par grattage grossier de la couche). Notons qu'une mesure $I(V)$ sur le substrat seul présente un comportement purement résistif.

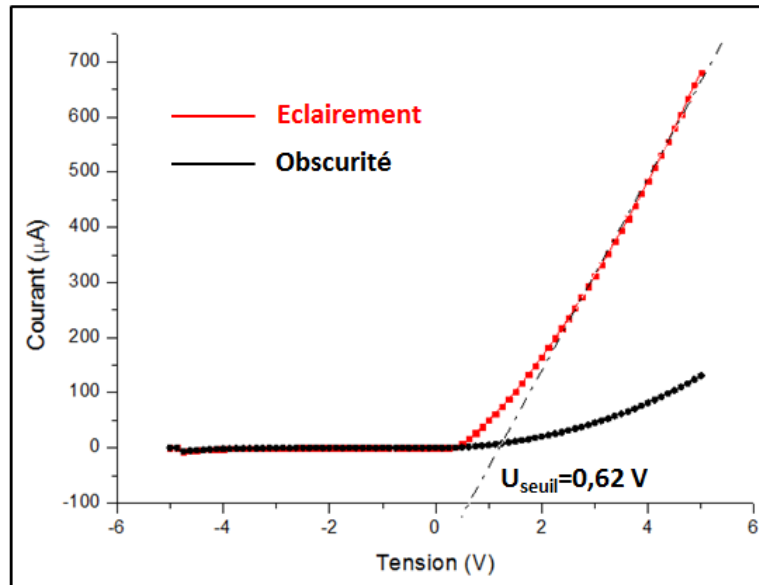


Figure 93 : mesures I(V) dans l'obscurité et sous illumination (AM 1.5 à 100 mW.cm^{-2}) de la couche nanocomposite np-Si(P3)/SiO₂, déposée sur mono-Si type p. Une tension de seuil de 0,62 V, typique du silicium, est observée.

La figure 93 ci-dessus met en évidence un effet redresseur de notre échantillon. Ce résultat est très positif pour notre étude puisqu'il confirme le comportement de type diode d'une couche nanocomposite de np-Si dopées phosphore (P3) encapsulées dans une matrice de silice et déposée sur un substrat de mono-Si dopé à l'inverse. Rappelons que ce comportement de diode est un prérequis nécessaire pour une application dans le photovoltaïque. Par ailleurs, la courbe I(V) mesurée sous obscurité nous permet de calculer le caractère rectifiant (CR) de la diode (défini ici par le rapport des courants correspondants à des potentiels identiques en valeur absolue. En utilisant les valeurs suivantes :

$$I(V = 2V) = 2,5.10^{-5} \text{ A}$$

$$I(V = -2V) = 4,9.10^{-9} \text{ A}$$

On obtient :

$$I_R = 5100$$

Ce qui est caractéristique d'un effet rectifiant fort. Notons que l'incertitude sur les mesures est de l'ordre de 1.10^{-10} A .

Dans le cas de notre échantillon, l'origine de ce comportement redresseur n'est pas triviale. En effet, une première contribution peut être liée à la formation d'une hétérojonction (les np-Si présentant une structure de bandes différentes du mono-Si), à laquelle peut s'ajouter une contribution provenant du dopage inverse de la couche nanocomposite et du substrat. A notre connaissance, il n'existe pas de moyen permettant de différencier l'influence de ces possibles contributions sur le comportement redresseur global mis en évidence.

On remarque que les courbes, dans l'obscurité et sous éclaircissement, sont parfaitement superposées dans le sens bloquant. L'augmentation du courant aux potentiels positifs lorsque la couche est illuminée est due au phénomène de photoconductivité, lié à la courbure des bandes sous tension, qui vient s'additionner au courant global; d'autres mesures devront être conduites afin de mieux comprendre ce phénomène. Cependant, les deux courbes passent par le point $I(V=0)=0$ V ce qui signifie qu'aucun photocourant n'a pu être mesuré lors de cette analyse. Pour le moment, nous ne disposons pas de suffisamment de recul pour interpréter objectivement ce résultat. Une explication plausible, compte tenu de l'épaisseur de la couche nanocomposite (environ 1150 nm), pourrait être que les phénomènes de recombinaisons des porteurs majoritaires (défauts en surface des np-Si, dans la matrice, à l'interface np-Si/matrice) sont trop nombreux et trop rapides pour autoriser la collecte effective des charges correspondantes à la dissociation des excitons. Nous avons vu, au chapitre III, que la surface de nos np-Si n'est pas complètement passivée. Les mesures de RPE ont en effet mis en évidence la présence de liaisons pendantes, et ce même pour les np-Si dopées; ces défauts de surface peuvent être à l'origine de ces phénomènes de recombinaisons.

4.3.2. Dépôt multicouche nanocomposite

Dans l'objectif de réaliser une jonction nanostructurée, nous avons aussi effectué des dépôts composites multicouches. En particulier, nous avons essayé de réaliser une structure PIN constituée par la superposition de trois couches nanocomposites : la première couche composée de np-Si dopées au bore (type Dnp-Si(B2)), la deuxième couche contenant des np-Si non dopées, et enfin la dernière composée des np-Si dopées au phosphore (type Dnp-Si(P3)). Notons que pour élaborer ce type de multicouche, faisant intervenir à la fois des np-Si dopées et non dopées, un protocole expérimental a dû être mis en place. En effet, entre chaque dépôt de couche nanocomposite nous devons nous assurer que les débits de gaz

correspondent bien aux conditions associées aux np-Si désirées. Un temps de pause de quelques minutes (entre 5 et 10 minutes en fonction des débits) est donc nécessaire, durant lequel la BAQ est placée en face du jet supersonique de np-Si (afin de stopper le flux de particules) et la pulvérisation arrêtée. Ceci nous permet, en plus, de vérifier l'intégrité du système d'extraction en cours de dépôt (au moyen de la BAQ).

4.3.2.1. Morphologie du système multicouche PIN

Les dépôts ont duré respectivement 7, 20, et 7 minutes. Le cliché MEB ci-dessus présente la morphologie d'un tel dépôt. Notons que ce système multicouche a été déposé sur un substrat de quartz afin de pouvoir étudier ses propriétés optiques (présentées au paragraphe suivant).

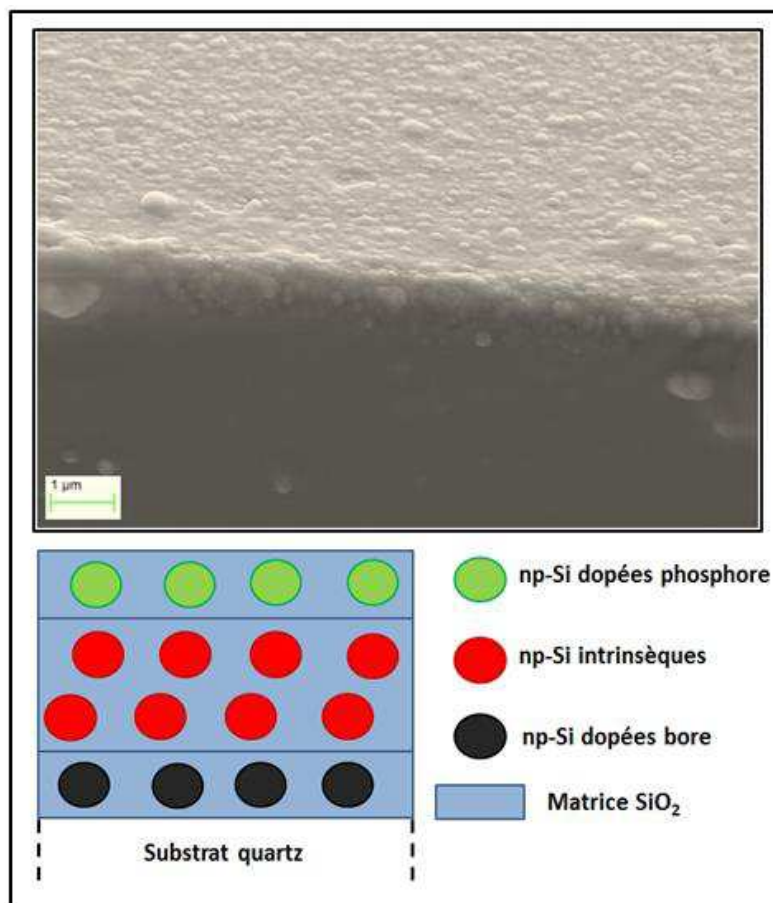


Figure 94 : cliché MEB de la tranche du système multicouche PIN déposé sur substrat de quartz. Pour plus de clarté, un schéma de la structure multicouche du film est présenté sous le cliché MEB.

Du fait de l'utilisation d'un substrat en quartz, l'observation MEB de cette multicouche est limitée aux faibles grossissements. Sur le cliché MEB présenté ci-dessus on ne distingue pas

d'interfaces entre les différentes couches nanocomposites. La morphologie en épaisseur de la couche semble très comparable à ce que nous venons de voir : elle présente une bonne homogénéité ainsi qu'une densité globalement plus élevée que pour les films de np-Si libres. La qualité de l'image (dû au substrat de quartz) ne nous permet pas de rendre compte de la taille des pores. En revanche, on voit très bien la surface de la couche ; celle-ci est pulvérulente et présente une rugosité importante.

4.3.2.2. Propriétés optique du système multicouche pin

Dans le but d'étudier les propriétés optiques de nos systèmes multicouches, nous avons effectué différents co-dépôts sur quartz. Les figures suivantes présentent en particulier les propriétés optiques de la structure pin introduite au paragraphe précédent.

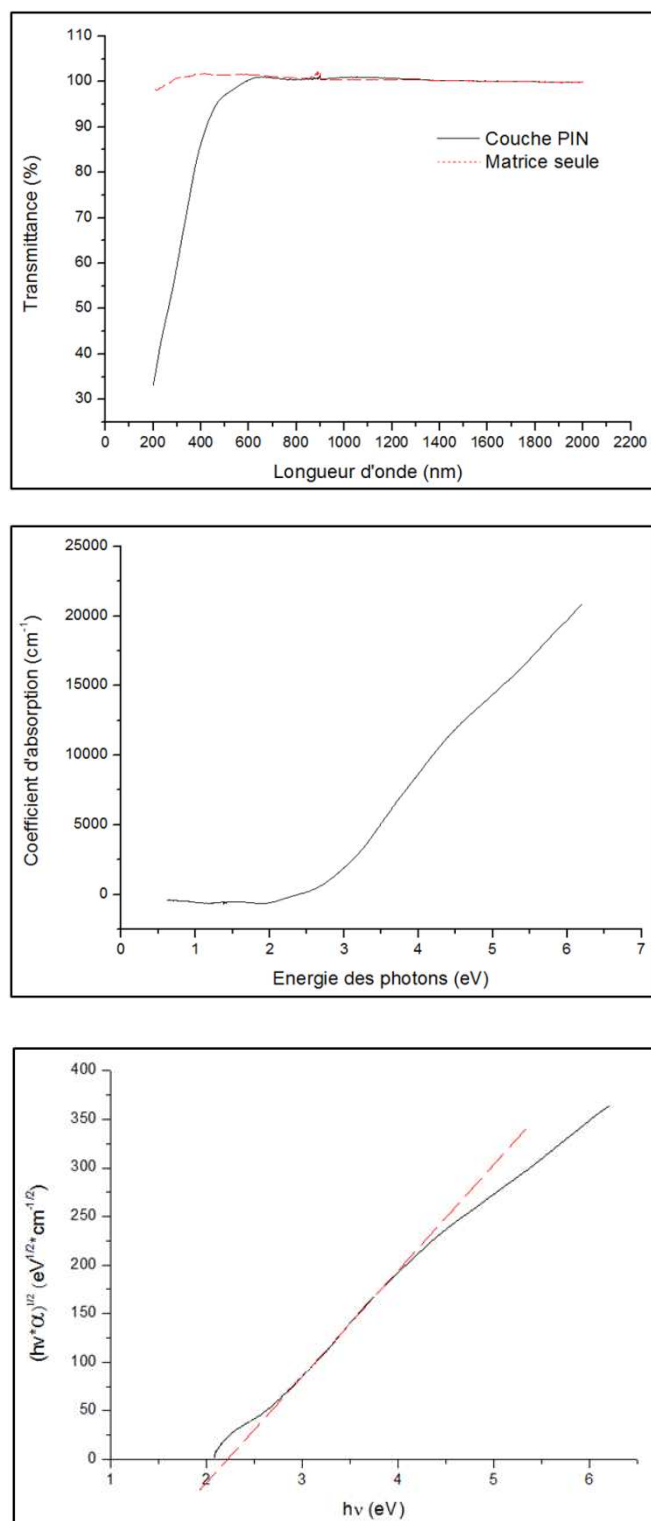


Figure 95 : spectres UV-Visible en transmission du système multicouche nanocomposite PIN (en noir) et d'un dépôt de matrice seule (en rouge) déposés sur quartz. Coefficient d'absorption et tracé de Tauc correspondant au système PIN.

Le spectre de transmission de la multicouche nanocomposite PIN présente, comme dans le cas des dépôts de np-Si libres, des oscillations très faibles. La rugosité de surface importante

de ce dépôt semble confirmer notre hypothèse selon laquelle les phénomènes de diffusion seraient à l'origine d'une diminution des réflexions multiples au niveau des interfaces. La figure 95 (1^{er} spectre) met en évidence un seuil d'absorption aux alentours de 600 nm, en parfait accord avec les mesures effectuées sur les films de np-Si seules.

Le coefficient d'absorption du système multicouche pin est plus faible que ceux déterminés dans le cas des np-Si libres, et ce sur toute la gamme d'énergie étudiée. Ce résultat était prévisible, la matrice ne contribue pas à l'absorption et occupe un volume supérieur à la porosité présente dans les couches de nanoparticules seules. Pour indication, la valeur du coefficient d'absorption à 3 eV correspond à une épaisseur nécessaire d'environ 5 μm pour l'application PV visée.

Le gap de cette couche, estimé par la méthode de Tauc, est de 2,25 eV ($\pm 0,1$ eV). Il est intéressant de remarquer que cette valeur correspond à la moyenne des énergies de gap mesurées sur les trois types de dépôts de np-Si (intrinsèques, dopées Bore, dopées phosphore). Cette valeur élevée est naturellement attribuée au phénomène de confinement quantique. Dans ce cas, la matrice ne semble pas avoir d'influence ce qui est cohérent si l'on considère que le matériau actif, en regard de l'absorption, est constitué uniquement par l'ensemble des np-Si.

5. Conclusions intermédiaires

Le système d'extraction a été optimisé, et la qualité du jet supersonique contenant les np-Si améliorée.

L'étude des propriétés optiques des couches de np-Si seules nous a donnée plusieurs informations. Tout d'abord nous avons vu que le coefficient d'absorption des np-Si intrinsèques était plus important que celui des np-Si dopées. Cette première remarque nous conforte dans l'idée de réaliser des jonctions pin plutôt que des jonctions pn simples. En effet, dans une jonction pin la couche i (intrinsèque), plus épaisse, sert majoritairement d'absorbeur tandis que les couches p et n servent à l'établissement du champ nécessaire à la séparation des excitons. Nous avons vu aussi que le coefficient d'absorption de la couche de np-Si était suffisant pour permettre l'utilisation d'une telle couche dans un dispositif photovoltaïque en couche mince. Par ailleurs, nous avons mis en évidence un effet de confinement quantique fort, lié à la nanostructuration du silicium, dans toutes les couches

de np-Si libres quelques soit le dopage. Ensuite, nous avons vu que l'énergie du gap des np-Si dopées était inférieure à celui des np-Si non dopées, possiblement à cause d'un effet de taille du cœur cristallin. Enfin, une légère augmentation de E_{gap} pour les couches de np-Si dopées après une semaine d'exposition à l'air, tend à montrer que le phénomène d'oxydation est plus efficace pour des np-Si dopées.

L'étude de la résistivité à montrer une influence forte de la concentration en dopant sur les propriétés de conduction des films de np-Si libres. Pour le dopage au phosphore, la concentration la plus élevée a permis d'obtenir une résistivité de l'ordre de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, inférieure de cinq ordres de grandeurs à la résistivité de la couche de np-Si intrinsèque. Pour le bore en revanche, une valeur minimale d'environ $3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ est obtenue pour une concentration intermédiaire de $2,95 \cdot 10^{20} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$. L'augmentation de la concentration au-delà de cette valeur conduit à une augmentation de la résistivité des films ; ceci s'explique par l'amorphisation des np-Si à ces fortes concentrations. Par ailleurs, la résistivité des couches augmente très rapidement lorsque celles-ci sont exposées à l'air ce qui confirme la nécessité de les encapsuler dans une matrice protectrice.

L'élaboration de couches nanocomposites np-Si/SiO₂ par le couplage pyrolyse laser/pulvérisation magnétron a aussi été étudiée. L'observation de ces couches par MEB a révélé une bonne homogénéité des dépôts en épaisseur, ainsi qu'une densité plus importante que celle des films de np-Si libres. Les propriétés optiques d'une structure pin nanocomposite présentent un coefficient d'absorption inférieur à celui des couches de np-Si seules, ce qui s'explique par la présence de la matrice. L'effet de confinement quantique dans ce système a été mis en évidence de par la détermination d'un gap optique supérieur à 2 eV (au lieu de 1,12 eV pour le silicium massif). Enfin, Les caractéristiques PV d'une jonction pn nanocomposite ont été étudiées. Cette jonction a été réalisée en déposant une couche nanocomposite de np-Si dopées phosphore, encapsulées dans une matrice de silice, sur un substrat de silicium dopé à l'inverse. Nous avons pu mettre en évidence un comportement redresseur caractéristique d'une diode. Ceci est très positif puisque ce comportement rectifiant est un prérequis essentiel pour l'application PV. Par ailleurs, aucun photocourant n'a pu être mesuré sur cet échantillon. Ce phénomène semble provenir d'une trop grande efficacité des phénomènes de recombinaisons dans ce type couches

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse deux axes majeurs ont été développés. L'un, portant sur la maîtrise des caractéristiques des np-Si produites par pyrolyse laser et l'autre, visant à démontrer le potentiel du dispositif couplé pyrolyse/pulvérisation pour la synthèse de couches minces nanocomposites np-Si/SiO₂.

L'expertise du LFP quant à la synthèse de np-Si par pyrolyse laser nous a permis d'aborder ce travail avec des bases solides. En particulier, la production de np-Si d'environ 5 nm s'est révélée possible lors des précédents travaux menés dans l'équipe pyrolyse. La valeur ajoutée du travail présenté dans ce manuscrit concerne la maîtrise de la cristallinité des np-Si, ainsi que la possibilité d'insérer des dopants actifs en cours de synthèse. En effet, une partie importante de notre travail a été consacrée à l'étude des nouveaux modes disponibles avec le laser PRC, acheté en début de thèse, et de leur influence sur les np-Si produites.

Ainsi, le mode SP (Super Pulse) a été identifié comme le plus adéquat pour la synthèse de np-Si parfaitement contrôlées. En particulier, l'importance cruciale du pré-pulse de haute intensité sur la cristallinité des particules a été mise en exergue. Cette impulsion très courte (de l'ordre de la centaine de microsecondes) permet de confiner temporellement la croissance des np-Si, tout en apportant suffisamment d'énergie pour permettre leur cristallisation. Nous avons déterminé les conditions optimales permettant la synthèse de nanoparticules bien cristallines de silicium d'environ 5 nm. La surface de ces objets a été analysée par FTIR et présente des liaisons hydrogène, provenant de la synthèse, et des liaisons oxygène, sans doute formées lors de la mise à l'air des poudres. L'analyse Raman effectuée sur ces np-Si révèle une fraction cristalline importante ainsi qu'une taille de cristallites en bon accord avec les observations de METHR (respectivement 3,8 nm et 4,3 nm).

Ensuite nous nous sommes attachés à l'étude du dopage en cours de croissance des np-Si. Ceci a été rendu possible par l'introduction de gaz précurseurs de dopants (phosphine et diborane) dans le mélange réactionnel de pyrolyse laser. Nous avons vu que l'ajout de dopants permettait de réduire progressivement la quantité de liaisons pendantes en surfaces des np-Si. Pour les plus fortes concentrations en phosphore, les analyses RPE nous ont permis de mettre en évidence une incorporation active des atomes de phosphore au sein des np-Si. Ce résultat constitue, à notre connaissance, une première en ce qui concerne

la synthèse de np-Si par pyrolyse laser. Par ailleurs, la présence d'un signal RPE attribué aux liaisons pendantes, sur les spectres des particules effectivement dopées, suggère une certaine disparité dans le niveau de dopage des np-Si provenant d'une même synthèse. Dans le cas du bore, l'analyse RPE révèle l'apparition d'un signal spécifique pouvant être attribué à la présence de centres accepteurs. Toutefois, l'absence de telles études dans la littérature rend délicate l'interprétation des spectres RPE de np-Si dopées type p. Il est donc essentiel de poursuivre cette étude, afin de pouvoir corréliser avec certitude les signaux RPE des np-Si dopées avec atomes de bore et l'activité de ces derniers.

La technique spectroscopique par diffusion Raman, couplée aux observations de METHR, nous a permis d'identifier les modifications structurales occasionnées par l'ajout d'hétéroatomes dans le réseau silicium des particules. Aux concentrations étudiées (proches de 10^{20} at.cm⁻³) le dopage au phosphore ne semble pas perturber la structure cristalline des np-Si synthétisées par pyrolyse laser. Au contraire, une augmentation de la cristallinité a été observée pour l'une des poudres de np-Si dopées au phosphore. L'ajout de bore conduit, quant à lui, à une amorphisation progressive du réseau de silicium.

Après avoir déterminé les conditions permettant la synthèse de np-Si cristallines de petites tailles, intrinsèques ou dopées, nous avons cherché à extraire ces particules au moyen d'une détente supersonique afin de pouvoir les déposer sur différents substrats, à l'intérieur de l'enceinte d'élaboration. Les paramètres de synthèse ont été ajustés, et le système d'extraction a été optimisé de manière à améliorer la qualité du jet de np-Si. Nous avons commencé par effectuer des dépôts de np-Si seules sur quartz ou sur substrat de silicium afin d'étudier leurs propriétés. Ces dépôts sont homogènes en épaisseur et présentent une porosité importante. Les mesures optiques révèlent un confinement fort des excitons au sein des np-Si, les énergies de gap estimées par la méthode de Tauc vont de 2,35 eV pour les np-Si intrinsèques à 1,85 eV pour les np-Si dopées au bore. Ces valeurs sont au-dessus de celles auxquelles nous nous attendions pour des np-Si dont le cœur cristallin fait environ 4 nm, et correspondent plutôt à des tailles de cristallites d'environ 3 nm. Notons que les modifications de la structure de bandes du silicium lorsque celui-ci est nanostructuré rendent la détermination du gap par le tracé de Tauc moins précis. Le coefficient d'absorption de ces films est inférieur à celui de silicium massif mais suffisant pour une application en couches minces. Une étude de vieillissement sur une semaine d'exposition

des couches à l'air semble révéler un phénomène d'oxydation exacerbé pour les np-Si dopées.

Nous avons ensuite effectués des mesures de résistivité sur des films de np-Si libres déposés sur peignes interdigités. Dans le cas des np-Si dopées au phosphore nous avons constaté une diminution progressive de la résistivité en fonction de la concentration. Une valeur minimale de $1,99.10^3 \Omega.cm$ pour une concentration nominale en phosphore de $3,46.10^{21} \text{at.cm}^{-3}$ a été obtenue. En mettant ces résultats en parallèle des analyses RPE effectuées sur les np-Si dopées type n, nous pensons que la diminution de la résistivité s'explique d'abord par la passivation des liaisons pendantes et ensuite par l'incorporation active des atomes de phosphore dans les np-Si. De fait, il est vraisemblable qu'une augmentation de la concentration en phosphore pourrait permettre d'abaisser encore ces valeurs de résistivité déjà très encourageantes. Pour le dopage au bore, nous avons obtenu une résistivité minimale de $3,7.10^5 \Omega.cm$ pour une valeur intermédiaire des concentrations en bore essayées. Aux plus fortes concentrations, le dopage au bore se traduit par une augmentation de la résistivité, imputée à l'amorphisation du réseau silicium des np-Si. L'étude de vieillissement des couches de np-Si libres, exposées à l'air durant une semaine, a permis de mettre en exergue la nécessité de protéger les particules, soit en les encapsulant dans la matrice soit en les protégeant par une couche de silice.

Enfin, des couches nanocomposites np-Si/SiO₂ ont été réalisées par dépôt simultané des np-Si provenant du jet supersonique et de la matrice SiO₂ provenant de la cathode de pulvérisation. La morphologie de ce type de couche a été observée par MEB. Les clichés présentent une structure homogène des couches dans l'épaisseur, ainsi qu'une rugosité de surface importante. Ces films nanocomposites sont plus denses que ceux constitués uniquement de np-Si. Un système multicouche nanocomposite pin a été élaboré en superposant trois couches nanocomposites dans lesquelles les np-Si sont dopées différemment (bore – intrinsèque –phosphore). L'élargissement du gap, dû au confinement quantique, a pu être prouvé par des mesures de transmission optique. Nous avons vu que le coefficient d'absorption de telles structures est inférieur à celui mesuré pour les films de np-Si seules. Ce résultat était attendu et s'explique par le fait que la matrice SiO₂, qui contribue à l'épaisseur totale des couches, ne contribue aucunement à l'absorption des photons. Par ailleurs, les mesures I(V) effectuées sur une jonction nanostructurée composée d'une couche

nanocomposite de np-Si dopées phosphore, encapsulées dans une matrice de silice, déposée sur un substrat de silicium dopé à l'inverse, ont permis de réaliser une étude préliminaire des caractéristiques PV. Ainsi, nous avons pu démontrer que cette jonction présente un comportement redresseur, typique d'une diode, ce qui est extrêmement positif en regard de l'application PV visée. Cependant, nous n'avons pas détecté de photocourant circulant dans cette jonction. Nous pensons que l'absence de photocourant provient de phénomènes de recombinaison des excitons entre le moment où ceux-ci sont créés (par absorption des photons) et le moment où les charges sont collectées au niveau des contacts électriques. Cette hypothèse se base notamment sur les analyses de RPE qui ont permis de démontrer la présence de liaisons pendantes dans les poudres de np-Si quelles que soient les conditions de synthèses étudiées.

En ce qui concerne l'utilisation de films nanocomposites contenant des np-Si en tant que couches actives pour le PV de 3^{ème} génération, il est donc nécessaire à présent de travailler sur l'interface entre les np-Si et la matrice. Dans un premier temps, deux solutions peuvent être envisagées, soit en chauffant le substrat pendant le dépôt (au moyen d'une lampe infrarouge ou d'un laser par exemple) soit en effectuant un traitement de recuit sur les couches après leur synthèse. Cet apport d'énergie pourrait permettre de densifier les couches nanocomposites et aussi de passiver parfaitement les liaisons pendantes en surface des np-Si. Un travail important reste à entreprendre sur la prise de contact, loin d'être triviale, dans ce type de structure. En particulier, conjointement avec les études plus théoriques sur la structure de bandes des np-Si, le choix de la nature de ces contacts doit faire l'objet d'une étude rigoureuse.

Concernant le dispositif de couplage pyrolyse/magnétron, nous avons vu que celui-ci est parfaitement adapté à l'élaboration de couches minces contenant des nanoparticules encapsulées dans une matrice. L'intérêt majeur d'un tel dispositif est de pouvoir choisir indépendamment la nature chimique des particules et de la matrice. La grande souplesse de la pyrolyse et de la pulvérisation cathodique quant aux choix des précurseurs laisse envisager la possibilité de réaliser une immense variété de couches nanocomposites, pour une multitude d'applications potentielles. Ceci va d'ailleurs faire l'objet d'une nouvelle thèse au sein de l'équipe pyrolyse laser.

Par ailleurs, au cours de notre travail un deuxième brevet a été déposé [136], basé sur la possibilité de réaliser ces mêmes couches nanocomposites avec un dispositif plus léger que celui employé actuellement (2 enceintes au lieu des 3 actuelles). Enfin notons que l'utilisation d'une lentille aérodynamique est fortement envisagée en lieu et place du couple tuyère-écorceur utilisé pour le moment. Cette lentille pourrait permettre d'améliorer encore la qualité du jet supersonique de nanoparticules en termes de densité et de régularité.

Liste des figures

Figure 1 : capacité de production d'énergie nouvellement ajoutée en 2012 en Europe. Tirée de [1]...	9
Figure 2 : evolution des installations PV globales annuelle (en GW) de 2000 à 2012. ROW signifie « rest of the world », MEA « Middle East and Africa », APAC « Asia PACific ». Tirée de [1].	9
Figure 3 : évolution de l'efficacité des cellules solaires sur les 40 années passées.	10
Figure 4 : diagramme efficacité/prix des cellules solaires de différentes générations.	11
Figure 5 : schéma d'un dispositif photovoltaïque constitué d'une jonction PN (à gauche), et structure de bandes associée (à droite). Tirée de [6].	12
Figure 6 : schéma de la caractéristique $I(V)$ d'une cellule PV placée dans l'obscurité (en noir), et sous éclairage (en rouge). Les paramètres d'intérêts sont indiqués (I_{cc} , I_{max} , V_{co} , V_{max} , I_{ph} , P_{max}).	14
Figure 7 : schéma de la structure de bandes d'une jonction pn, et mécanismes de pertes associés (de 1 à 6).	15
Figure 8 : représentation d'une cellule tandem tout silicium. La cellule supérieure est constituée de np-Si dans une matrice diélectrique (SiO_2 , SiC, Si_3N_4), la cellule inférieure est une jonction pn classique en silicium.	18
Figure 9 : image MET d'une couche alternée de (nc-Si dans SiO_2)/ SiO_2 . Tirée de [19]. Les nc-Si apparaissent en contraste foncée tandis que les couches de silice sont claires.	20
Figure 10 : cliché MET d'un système multicouche (nc-Si dans SiO_2)/ SiO_2 (a) à faible grossissement, (b) à fort grossissement.	21
Figure 11 : (à gauche) représentation schématique de la maille diamant du silicium. Les atomes de silicium sont représentés par des sphères et les liaisons covalentes entre plus proches voisins sont apparentes. Les atomes en gris forment le premier réseau cfc, tandis que les atomes en noirs constituent une partie du second réseau cfc décalé d'un quart de la diagonale du cube. La distance interatomique (d) vaut 2.35 Å, le paramètre (a) de maille vaut 5,43 Å. (à droite) Le tétraèdre formé par un atome de silicium et ses quatre plus proches voisins avec $\theta=109^\circ28'$. Modifiée à partir de [22].	23
Figure 12 : première zone de Brillouin. Les points particuliers de haute symétrie sont représentés (à gauche). Schéma d'une partie de la structure de bande du silicium cristallin (à droite). La différence entre le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) donne l'énergie de la bande interdite notée E_{gap} sur la figure. La possible promotion d'un électron de la BV vers la BC est indiquée.	23
Figure 13 : coefficient d'absorption dans la gamme UV-visible pour différents types de silicium. Tirée de [24]	27
Figure 14 : évolution de la concentration en porteurs en fonction de la concentration en dopants, dans le mono-Si (en pointillés) et dans le poly-Si (trait plein). Dans cette étude la taille des grains est d'environ 20 nm [25].	28
Figure 15 : évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la concentration en dopants, dans le mono-Si (en pointillés) et dans le poly-Si (trait plein). Tirée de [25].	29
Figure 16 : évolution de la résistivité en fonction de la concentration en dopants, dans le mono-Si (en pointillés) et dans le poly-Si (trait plein). Tirée de [25].	30
Figure 17 : modification de la structure de bandes en fonction de la taille du silicium.	32
Figure 18 : évolution du pic de photoluminescence (reliée à l'énergie du gap) en fonction du diamètre d'une nanoparticule de silicium. Tirée de [30].	33

Figure 19 : schéma simplifié de la structure de bandes dans le silicium cristallin massif (à gauche), et dans le silicium nanostructuré (à droite).	35
Figure 20 : représentation schématique d'une nanoparticule de silicium de rayon R. Sa surface correspond à une zone d'épaisseur non nulle d.	36
Figure 21 : schéma de la structure de la surface d'une np-Si oxydée.	38
Figure 22 : épaisseur d'oxyde mesurée par HRMET sur des np-Si de différentes tailles exposées à l'air. Tirée de [42].	38
Figure 23 : modélisation schématique du mécanisme de Cabrera-Mott pour l'oxydation des np-Si. Les électrons du cœur tunnelent à travers l'oxyde natif et sont capturés par les atomes d'oxygènes adsorbés en surface. Les ions O^{2-} ainsi formés diffusent vers le cœur cristallin de la np-Si et oxydent la surface. L'oxydation s'arrête lorsque la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde n'est plus possible [45].	39
Figure 24 : spectres de PL (mesurés à température ambiante) provenant d'échantillons de p-Si de différentes porosités, passivés à l'hydrogène (à gauche) et oxydés à l'air (à droite). Tirée de [38]. ...	40
Figure 25 : mesures de rendement de PL en fonction de la taille des np-Si [31].	41
Figure 26 : états électroniques des np-Si en fonction de leur taille et de la passivation de leur surface. Les bandes de valence et de conduction sont respectivement notées BV et BC. Les états stabilisés, introduits par les liaisons Si=O à la surfaces np-Si, sont notés ES. Tirée de [38].	42
Figure 27 : énergie d'insertion des dopants en fonction de la taille des clusters de silicium. D'après [54].	43
Figure 28 : représentation schématique de la croissance des nanoparticules en phase gaz. Tirée de [68].	48
Figure 29 : illustration schématique des niveaux d'énergie vibrationnels du silane. [73].	49
Figure 30 : modélisation de la vitesse des gaz en sortie de buse. Pour plus de clarté, le profil de vitesse des gaz est donné dans le plan du laser ainsi que le long de l'axe de la buse. Figure modifiée à partir de [80].	56
Figure 31 : schéma du système de focalisation du laser CO ₂ en entrée du réacteur de pyrolyse. Figure modifiée à partir de [80].	57
Figure 32 : influence de la durée d'impulsion laser sur la taille des particules, pour différentes concentrations en silane. Dans chaque cas, la puissance laser moyenne était maintenue constante. Figure modifiée à partir de [80].	58
Figure 33 : mécanismes d'éjection des atomes de la cible (a) et schéma d'un dispositif typique (b). Modifiée à partir de [24].	61
Figure 34 : schéma du principe de fonctionnement du dispositif magnétron. Tiré de [87].	63
Figure 35 : photographie du dispositif de couplage pyrolyse laser / pulvérisation magnétron développé au LFP (en haut), schéma de principe du dispositif de couplage (en bas).	65
Figure 36 : photographies de la chambre d'expansion (en haut à gauche), et du réacteur de pyrolyse situé à l'intérieur (en haut à droite). représentation schématique du système buse-tuyère (en bas).	66
Figure 37 : photographies de la chambre de propagation, de l'extérieur (à gauche), de l'intérieur (à droite).	68
Figure 38 : photographies de la chambre de dépôt, de l'extérieur (à gauche), de l'intérieur (à droite).	69
Figure 39 : schéma de la levée de dégénérescence d'une espèce de spin $\frac{1}{2}$ soumise à un champ électronique.	70

Figure 40 : représentation des spectres obtenus par spectroscopie RPE. Signal mesuré en détection directe (à gauche), et en détection synchrone (à droite).	71
Figure 41 : représentation schématique des différents modes de vibrations, potentiellement actifs, d'une liaison hétéropolaire. Pour des raisons de commodité, la dénomination anglo-saxonne a été conservée.	75
Figure 42 : fréquence de vibration du mode Si-O-Si « stretching » asymétrique en fonction de la stoechiométrie x de SiO_x	76
Figure 43 : schéma représentant les différents modes laser accessible grâce au laser PRC. Tirée de [113].	85
Figure 44 : photographie de flamme de pyrolyse en mode CW (à gauche). Cliché MET et distribution en taille des particules obtenues en mode CW à une puissance d'environ 660 W. Figure modifiée à partir de [80].	86
Figure 45 : photographie de flamme de pyrolyse en mode GP (à gauche).Cliché MET et distribution en taille des particules obtenues en mode GP dans ces conditions. Figure modifiée à partir de [80].	88
Figure 46 : photographies de flammes de pyrolyse et cliché MET associés pour deux synthèses réalisées avec le mode HP (les conditions laser sont indiquées).	89
Figure 47 : photographie de flamme de pyrolyse en mode SP (à gauche).Cliché MET et distribution en taille des particules obtenues dans ces conditions.	90
Figure 48 : représentation schématique du volume d'intersection entre le faisceau laser CO_2 et le flux de gaz émanant de la buse d'injection.....	92
Figure 49 : représentation schématique du recouvrement temporel entre t_{res} et T_{on} . Le flux de précurseur étant continu, à l'inverse du laser qui est pulsé, différentes configuration de recouvrement sont donc possibles (illustrées par les zones colorées).	94
Figure 50 : images de MET haute résolution des nc-Si provenant de la synthèse Si359, et distribution en taille des particules. L'échelle est de 20 nm. Images réalisées par J-N Rouzaud.	95
Figure 51 : images de MET haute résolution des nc-Si provenant de la synthèse Si359, et distribution en taille des cristallites. L'échelle est de 2 nm. Les cercles rouges viennent souligner ces zones cristallines. Images réalisées par J-N Rouzaud.	96
Figure 52 : spectre Raman de la poudre Si359.....	97
Figure 53 : spectre FTIR d'une poudre de np-Si identique à la Si359, récoltée sous atmosphère contrôlée. Les modes de vibrations des liaisons d'intérêts sont indiqués sur la figure.....	99
Figure 54 : spectre EDX réalisé sur une poudre compactée de nanoparticules de silicium synthétisée avec un ajout de phosphine.	101
Figure 55 : spectres d'absorption du silane (à gauche) [72], de la phosphine (au milieu), et du diborane (à droite). La radiation du laser CO_2 est indiquée par un trait rouge sur les trois spectres.	102
Figure 56 : spectre RPE réalisé à température ambiante sur les np-Si provenant de la synthèse Si359. Les signaux RPE associés aux espèces Pb et D (liaisons pendantes) sont donnés à titre indicatif. Le meilleur fit numérique de ce spectre (en rouge) a été obtenu pour une proportion de 85 % d'espèces D (tenseur g anisotrope [2.00865 2.00865 2.00208]) et 15 % d'espèces Pb (tenseur g isotrope [2.0055 2.0055 2.0055]).	103
Figure 57 : spectres RPE réalisés à température ambiante. La poudre Si 359 a été utilisée comme référence sans dopant. Les poudres notées Si(P), numérotées de 1 à 4, correspondent à des np-Si dont la synthèse a été réalisée avec un ajout croissant de PH_3 . Un agrandissement de la zone encadrée par des pointillés est donné sur la partie droite de la figure.	104

Figure 58 : spectres RPE réalisés à basse température (40 K) des np-Si non-dopées et « fortement » dopées Si(P4).....	105
Figure 59 : spectre RPE réalisés à basse température (40 K) sur l'échantillon Si(P4). Le meilleur fit numérique de ce spectre (en rouge) a été obtenu pour une proportion de 52 % d'espèces D, 16 % d'espèces Pb, et 32 % d'espèces correspondantes aux atomes de phosphore en position active (tenseur g isotrope [1,998 1,998 1,998]).....	106
Figure 60 : photographies de poudres constituées de particules d'environ 5 nm intrinsèques (A), de la même taille mais dopées au phosphore (B), de 5 nm dopées au bore (C), d'environ 30 nm intrinsèques (D).	108
Figure 61 : spectres RPE réalisés à basse température (40 K). La poudre Si359 a été utilisée comme référence sans dopant. Les poudres notées Si(B), numérotées de 1 à 2, correspondent à des np-Si dont la synthèse a été réalisée avec un ajout croissant B ₂ H ₆	109
Figure 62 : spectres Raman des poudres Si(P1), Si(P3), Si(P4), Si(B1), Si(B2). Le spectre de la poudre Si359 est aussi présenté pour comparaison. Tous les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité du pic c-Si.....	111
Figure 63 : spectre RAMAN de la poudre Si(B3).....	112
Figure 64 : mesures par turbidimétrie de la dispersion de np-Si (Si 359) dans l'éthanol à 1 % en masse. Les courbes obtenues pendant les sept jours sont représentées (J1 à J7).	114
Figure 65 : dispositif de production d'un faisceau moléculaire extrait d'un jet supersonique. Tirée de [118].	120
Figure 66 : schéma du dispositif de production d'un jet supersonique de nanoparticules. Tirée de [125].	121
Figure 67 : séparation aérodynamique des particules (ou agglomérats) en fonction de leur taille (reliée à leur inertie).....	122
Figure 68 : schéma du dispositif permettant la réalisation de films structurés de nanoparticules de silicium. Tiré de [128].	123
Figure 69 : détermination du nombre de Stokes en fonction de la taille des agglomérats de np-Si. L'évolution du nombre de Stokes est donnée pour différents diamètres de tuyère : 300 µm (rouge), 500 µm (noir) et 700 µm (bleu). Sur chacune des courbes la taille des agglomérats pour laquelle St=1 est représentée graphiquement.	124
Figure 70 : photographies de la tuyère et de l'écorceur après extraction des particules.	125
Figure 71 : vitesse de dépôt des np-Si mesurée par la balance à quartz située dans la chambre de propagation du dispositif de couplage.....	127
Figure 72 : vitesse de dépôt des np-Si mesurée par balance à quartz située dans la chambre de propagation du dispositif de couplage (après optimisation du système d'extraction).	129
Figure 73 : cliché HRMET des np-Si déposées dans la chambre de propagation en condition d'extraction. Effectué par J.N Rouzaud.	130
Figure 74 : cliché METHR des np-Si non dopées, déposées dans la chambre de propagation en condition d'extraction (Effectué par J.N Rouzaud). La distribution en taille correspondante des cristallites est donnée sur la partie droite de la figure.	132
Figure 75 : cliché MEB d'un dépôt Dnp-Si(P2) réalisé dans la chambre de propagation sur une durée de 30 minutes.....	134
Figure 76 : cliché MEB d'un dépôt Dnp-Si(P2) sur substrat de silicium, réalisé dans la chambre de dépôt sous une pression d'argon de 5.10 ⁻³ mbar. Les conditions de débits et les paramètres laser sont	

exactement identiques à ceux utilisés pour le dépôt de np-Si réalisé dans la chambre de propagation (figure 75).	136
Figure 77 : spectres UV-Visible en transmission de films constitués de np-Si seules déposées sur quartz. Ces mesures ont été réalisées juste après synthèse des couches.	137
Figure 78 : spectres UV-Visible en transmission de films constitués de np-Si seules déposées sur quartz.	139
Figure 79 : tracé de T_{auc} correspondant aux trois couches de nc-Si libres (Dnp-Si(I), Dnp-Si(B2), Dnp-Si(P2)) déposées sur quartz. Pour une meilleure lisibilité les graphes sont représentés séparément. L'intersection entre la tangente (ligne de pointillés) à la partie linéaire de la courbe et l'axe des abscisses donne le gap, estimé par la méthode de T_{auc}	141
Figure 80 : tracés de T_{auc} correspondant aux trois couches de nc-Si libres (intrinsèques, dopées bore, dopées phosphore) déposées sur quartz et exposées à l'air durant une semaine. Les tangentes permettant l'estimation du gap par la méthode de T_{auc} sont représentées en lignes pointillés.	144
Figure 81 : (a) photographie d'un contact constitué de deux peignes interdigités réalisé au LFP, (b) cliché de microscopie optique en transmission d'un peigne, (c) ces mêmes peignes après dépôt de np-Si libres.	146
Figure 82 : parallélogramme rectangle défini par le volume entre deux doigts en regard.	147
Figure 83 : caractéristique $I(V)$ du dépôt Dnp-Si(P2). La droite correspond à la régression linéaire calculée entre 0 V et 10 V.	149
Figure 84 : évolution de la résistivité en fonction de $[P]_{nom}$ (le graphe est présenté en échelles logarithmique).	150
Figure 85 : évolution de la résistivité du silicium mono et poly cristallin en fonction de la concentration atomique en atomes dopants. Tirée de [131]. Références associées [25] [132] [133].	152
Figure 86 : évolution de la résistivité des couches de np-Si seules dopées au bore en fonction de $[B]_{nom}$ (le graphe est présenté sur une échelle semi-logarithmique). La valeur de la résistivité de la couche constituée de np-Si intrinsèques est aussi donnée.	154
Figure 87 : représentation schématique de l'agencement des np-Si dans le film déposé sur les peignes métalliques. a = longueur des doigts en regard, b = épaisseur des doigts, c = distance entre les doigts, et S = section droite de l'espace inter-peigne.	155
Figure 88 : évolution de la résistivité du dépôt Dnp-Si(P3) en fonction de la durée d'exposition à l'air.	157
Figure 89 : évolution de la vitesse de dépôt de SiO_2 en fonction de la pression de travail, pour différentes puissances RF. Dans cette étude, chaque couche a été réalisée avec une durée de dépôt de 10 minutes. L'épaisseur des couches est mesurée par MEB, et l'incertitude de ces mesures est fixée à 10 %.	159
Figure 90 : observation MEB de la couche de silice déposée par pulvérisation magnétron. Pour ce dépôt, la pression dans la chambre était de 5.10^{-3} mbar et la puissance RF utilisée de 100 W.	160
Figure 91 : évolution de la résistivité d'un dépôt de np-Si dopées bore (des conditions identiques à celles employées pour Dnp-Si(B2) ont été utilisées) recouvert d'une couche de silice, en fonction de la durée d'exposition à l'air.	161
Figure 92 : (à gauche) cliché MEB d'une couche élaborée par un dépôt simultané de SiO_2 et de np-Si dopées (type Dnp-Si(P3)). (à droite) Zoom du cliché MEB dans la zone encadrée en pointillés.	162

Figure 93 : mesures I(V) dans l'obscurité et sous illumination (AM 1.5 à 100 mW.cm ⁻²) de la couche nanocomposite np-Si(P3)/SiO ₂ , déposée sur mono-Si type p. Une tension de seuil de 0,62 V, typique du silicium, est observée.	164
Figure 94 : cliché MEB de la tranche du système multicouche PIN déposé sur substrat de quartz. Pour plus de clarté, un schéma de la structure multicouche du film est présenté sous le cliché MEB.	166
Figure 95 : spectres UV-Visible en transmission du système multicouche nanocomposite PIN (en noir) et d'un dépôt de matrice seule (en rouge) déposés sur quartz. Coefficient d'absorption et tracé de Tauc correspondant au système PIN.....	168

Liste des tableaux

Tableau 1 : valeurs classique de g pour trois espèces d'intérêt lors de l'analyse RPE de np-Si dopées, et allures des signaux correspondants.	72
Tableau 2 : fréquences (ou nombre d'ondes) associées aux principaux modes de vibrations des liaisons de surfaces des np-Si [98–102].	75
Tableau 3 : paramètres laser et débits de gaz utilisés pour la synthèse Si359.	93
Tableau 4 : conditions de synthèses de différentes poudres de np-Si dopées au phosphore.	102
Tableau 5 : conditions de synthèses de différentes poudres de np-Si dopées au phosphore.	109
Tableau 6 : position du pic c-Si et taille estimée par le modèle RWLM pour les poudres Si(B2), Si(P3), et Si(359) qui est rappelée pour comparaison.	113
Tableau 7 : comparaison des conditions de production et d'extraction.	126
Tableau 8 : récapitulatif des np-Si utilisées pour les différents dépôts étudiés. Le type de dopage ainsi que la concentration en dopants des np-Si pour chaque dépôt sont donnés.	133
Tableau 9 : valeur de l'énergie du gap, estimée par le modèle de Tauc, en fonction du type de dopage pour les couches de np-Si libres.	142
Tableau 10 : diamètre moyen des np-Si en fonction du dopage, déterminé par le modèle de Delerue.	142
Tableau 11 : valeur de l'énergie du gap en fonction du type de dopage, pour les couches de np-Si libres en faisant l'hypothèse que leur gap est direct. La taille moyenne des particules déduite par le modèle de Delerue est aussi donnée.	143
Tableau 12 : valeur de l'énergie du gap en fonction du type de dopage, pour les couches de np-Si libres fraîchement synthétisées et après une semaine d'exposition à l'air.	145
Tableau 13 : récapitulatif des valeurs de résistances et de résistivités selon les dépôts de np-Si.	149

Références bibliographiques

- [1] Global Market Outlook For Photovoltaics 2013-2017, EPIA (2013).
- [2] D. Lincot, la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire (2007).
- [3] Filière Photovoltaïque: enjeux et perspectives, AEPI (2010).
- [4] M. a. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Progress in Photovoltaics: Research and Applications (2010).
- [5] W. Shockley, H.J. Queisser, Journal of Applied Physics 32 (1961) 510.
- [6] O. Nichiporuk, Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités . Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Lyon (2005).
- [7] P. Fath, C. Borst, C. Zechner, E. Bucher, G. Willeke, S. Narayanan, Solar Energy Materials and Solar Cells 48 (1997) 229.
- [8] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E. Cho, C. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, Thin Solid Films 511-512 (2006) 654.
- [9] G.F. Brown, J. Wu, Laser & Photonics Review 3 (2009) 394.
- [10] D.L. Staebler, C.R. Wronski, Applied Physics Letters 31 (1977) 292.
- [11] M.A. Green, ALL-SILICON TANDEM CELLS BASED ON "ARTIFICIAL" SEMICONDUCTOR SYNTHESISED USING SILICON QUANTUM DOTS IN A DIELECTRIC MATRIX, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2005).
- [12] C.-W. Jiang, M. a. Green, Journal of Applied Physics 99 (2006) 114902.
- [13] L.T. Canham, Applied Physics Letters 57 (1990) 1046.
- [14] F. Rochet et al, Physical Review B 37 (1988) 11.
- [15] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Bläsing, Applied Physics Letters 80 (2002) 661.
- [16] T. Shimizu-iwayama, T. Hama, D.E. Hole, I.W. Boyd, 45 (2001) 1487.
- [17] K.S. Min, K. V. Shcheglov, C.M. Yang, H. a. Atwater, M.L. Brongersma, a. Polman, Applied Physics Letters 69 (1996) 2033.
- [18] J.G. Zhu, C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, Y. Chen, Journal of Applied Physics 78 (1995) 4386.

- [19] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 4248.
- [20] A. J. Kenyon, P.F. Trwoga, C.W. Pitt, G. Rehm, *Journal of Applied Physics* 79 (1996) 9291.
- [21] E.-C. Cho, M. a. Green, G. Conibeer, D. Song, Y.-H. Cho, G. Scardera, S. Huang, S. Park, X.J. Hao, Y. Huang, L. Van Dao, *Advances in OptoElectronics* 2007 (2007) 1.
- [22] P. Dollfus, S. Galdin-Retailleau, A. Bournel, *Éléments de physique des semiconducteurs*.
- [23] S. Mader, *J. Vacuum Sci. Technol.*, 8, p247, 1971.
- [24] Y. Leconte, *Croissance et propriétés du silicium granulaire en films minces : procédé basse température et rôle critique des radicaux hydrures dans le plasma*, Thèse de l'Université de Caen (2003).
- [25] J.Y.W. Seto, *Journal of Applied Physics* 46 (1975) 5247.
- [26] M.E. Cowher, T. Sedgwick, 3000 (n.d.) 1565.
- [27] T.I. Kamins, *Journal of Applied Physics* 42 (1971) 4357.
- [28] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, *Applied Physics Letters* 70 (1997) 2437.
- [29] L.-W. Wang, A. Zunger, *The Journal of Chemical Physics* 100 (1994) 2394.
- [30] G. Ledoux, *Etude de la photoluminescence du silicium nanocristallin : Application astrophysique à l'Emission Rouge Etendue*, Thèse de l'école centrale de Lyon (1999).
- [31] A. Saar, *Journal of Nanophotonics* 3 (2009) 032501.
- [32] J.G.C. Veinot, *Chemical Communications (Cambridge, England)* (2006) 4160.
- [33] L. Wang, V. Reipa, J. Blasic, *Bioconjugate Chemistry* 15 (2004) 409.
- [34] L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshagen, *Nano Letters* 5 (2005) 655.
- [35] M. Hiruoka, K. Sato, K. Hirakuri, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 024308.
- [36] F. Lacour, *Les nanocristaux de silicium : synthèse, propriétés et applications*. Thèse de l'Université de Paris-Sud (2007).
- [37] R. D'Amato, M. Falconieri, M. Carpanese, F. Fabbri, E. Borsella, *Applied Surface Science* 253 (2007) 7879.
- [38] M. Wolkin, J. Jorne, P. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, *Physical Review Letters* 82 (1999) 197.

- [39] O. Renault, R. Marlier, M. Gely, B. De Salvo, T. Baron, M. Hansson, N.T. Barrett, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 163119.
- [40] N. Awaji, S. Ohkubo, T. Nakanishi, T. Aoyama, Y. Sugita, K. Takasaki, S. Komiya, *Applied Physics Letters* 71 (1997) 1954.
- [41] E.-C. Cho, M. a. Green, J. Xia, R. Corkish, P. Reece, M. Gal, *Applied Physics Letters* 84 (2004) 2286.
- [42] H. Hofmeister, F. Huisken, B. Kohn, *The European Physical Journal D* 9 (1999) 137.
- [43] B.J. Winters, J. Holm, J.T. Roberts, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 5473.
- [44] J. Dalla Torre, J.-L. Bocquet, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin, P. Mur, *Journal of Applied Physics* 92 (2002) 1084.
- [45] A. Ermoline, E.L. Dreizin, *Chemical Physics Letters* 505 (2011) 47.
- [46] R. Walters, J. Kalkman, a. Polman, H. Atwater, M. de Dood, *Physical Review B* 73 (2006) 132302.
- [47] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch, *Physica Status Solidi (B)* 215 (1999) 871.
- [48] Delerue, C. and M. Lannoo, *Nanostructures, Theory and Modeling*. Editions Springer(2004).
- [49] A. G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *Journal of Applied Physics* 82 (1997) 909.
- [50] A Sa'ar, Y. Reichman, M. Dovrat, D. Krapf, J. Jedrzejewski, I. Balberg, *Nano Letters* 5 (2005) 2443.
- [51] A. Sa'ar, M. Dovrat, J. Jedrzejewski, I. Popov, I. Balberg, *Physica Status Solidi (a)* 204 (2007) 1491.
- [52] A. Sa'ar, M. Dovrat, J. Jedrzejewski, I. Balberg, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 38 (2007) 122.
- [53] A. R. Stegner, R.N. Pereira, K. Klein, H. Wiggers, M.S. Brandt, M. Stutzmann, *Physica B: Condensed Matter* 401-402 (2007) 541.
- [54] F. Iori, E. Degoli, R. Magri, I. Marri, G. Cantele, D. Ninno, F. Trani, O. Pulci, S. Ossicini, *Physical Review B* 76 (2007) 085302.
- [55] J.-H. Eom, T.-L. Chan, J.R. Chelikowsky, *Solid State Communications* 150 (2010) 130.
- [56] X.D. Pi, R. Gresback, R.W. Liptak, S. a. Campbell, U. Kortshagen, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 123102.

- [57] S.H. Hong, Y.S. Kim, W. Lee, Y.H. Kim, J.Y. Song, J.S. Jang, J.H. Park, S.-H. Choi, K.J. Kim, *Nanotechnology* 22 (2011) 425203.
- [58] X.J. Hao, E.-C. Cho, G. Scardera, Y.S. Shen, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, G. Conibeer, M. a. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 1524.
- [59] X.J. Hao, E.-C. Cho, C. Flynn, Y.S. Shen, S.C. Park, G. Conibeer, M. a. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 273.
- [60] X.J. Hao, E.-C. Cho, G. Scardera, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, Y.S. Shen, S. Huang, Y.D. Huang, G. Conibeer, M. a. Green, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5646.
- [61] O. Tobail, *Porous Silicon for Thin Solar Cell Fabrication*. Thèse de l'Université de Stuttgart (2008).
- [62] R.A. Bley, S.M. Kauzlarich, J.E. Davis, H.W.H. Lee, 4756 (1996) 1881.
- [63] V. Švrček, H. Fujiwara, M. Kondo, *Acta Materialia* 57 (2009) 5986.
- [64] E. Gaffet, et al, *Materials Transactions* 36 (1995) 2.
- [65] X.-W. Pan, M.-M. Shi, D.-X. Zheng, N. Liu, G. Wu, M. Wang, H.-Z. Chen, *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 517.
- [66] D. Mayeri, B.L. Phillips, M.P. Augustine, S.M. Kauzlarich, 727 (2001) 765.
- [67] H. Gleiter, 33 (1990) 223.
- [68] R.C. Flagan, M.M. Lunden, *Materials Science and Engineering: A* 204 (1995) 113.
- [69] W.R. Cannon, et al, *Journal of The American Ceramic Society Bulletin*, 65 (1982) 7.
- [70] Y. Leconte, H. Maskrot, L. Combemale, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79 (2007) 465.
- [71] P. Simon, B. Pignon, B. Miao, S. Coste-leconte, Y. Leconte, S. Marguet, P. Jegou, B. Bouchet-fabre, N. Herlin-boime, *Chemistry Of Materials*, (2010) 3704.
- [72] T.F. Deutsch, *The Journal of Chemical Physics* 70 (1979) 1187.
- [73] F. El-Diasty, *Optics Communications* 241 (2004) 121.
- [74] H. Niki, G.J. Mains, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 8.
- [75] P.A. Longeway, 3764 (1981) 6813.
- [76] E. Borsella, L. Caneve, *Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry* 46 (1988) 347.

- [77] J. Martin, F. Cichos, F. Huisken, C. von Borczyskowski, Nano Letters 8 (2008) 656.
- [78] X. Li, Y. He, S.S. Talukdar, M.T. Swihart, (2003) 8490.
- [79] L. Combemale, Y. Leconte, X. Portier, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, Journal of Alloys and Compounds 483 (2009) 468.
- [80] O. Sublemontier, H. Kintz, F. Lacour, X. Paquez, V. Maurice, Y. Leconte, D. Porterat, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, KONA Powder and Particle Journal, 29 (2011) 236.
- [81] S. Panda, S.E. Pratsinis, Nanostructured Materials 5 (1995) 755.
- [82] C.M. Sorensen, Aerosol Science and Technology 45 (2011) 765.
- [83] Ü.Ö. Köylü, G.M. Faeth, T.L. Farias, M.G. Carvalho, Combustion and Flame 100 (1995) 621.
- [84] P. Briois, D. Merics, V. Demange, O. Banakh, F. Sanchette, A. Billard, Vacuum 86 (2011) 206.
- [85] D. Horwat, J.F. Pierson, A. Billard, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 7060.
- [86] S. Georges, L. Yu, M. Arab Pour Yazdi, R. Costa, P. Briois, A. Billard, Solid State Ionics 229 (2012) 1.
- [87] A. Billard, F. Perry, Techniques De L'ingénieur, (2005).
- [88] O. Sublemontier, X. Paquez, Y. Leconte, Dispositif de synthèse d'un matériau composite nanostructuré et procédé associé, FR02630418 (2011).
- [89] K. Keunen, a. Stesmans, V. V. Afanas'ev, Applied Physics Letters 98 (2011) 213503.
- [90] G.J. Gerardi, et al, Journal Of The Electrochemical Society, 136 (1989) 9.
- [91] S. Niesar, a. R. Stegner, R.N. Pereira, M. Hoeb, H. Wiggers, M.S. Brandt, M. Stutzmann, Applied Physics Letters 96 (2010) 193112.
- [92] R. Lechner, A.R. Stegner, R.N. Pereira, R. Dietmueller, M.S. Brandt, A. Ebbers, M. Trocha, H. Wiggers, M. Stutzmann, Journal of Applied Physics 104 (2008) 053701.
- [93] S. Stoll, R.D. Britt, Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP 11 (2009) 6614.
- [94] Z. Iqbal, S. Veprek, Journal Of Physical Chemistry, 15 (1982) 377-392.
- [95] Y. He, C. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu, G.Y. Hu, Journal of Applied Physics 75 (1994) 797.
- [96] H. Richter, Z.P. Wang, and L. Ley, Solid State Communications, 39 (1981) 5.

- [97] V. Paillard, P. Puech, M. a. Laguna, R. Carles, B. Kohn, F. Huisken, *Journal of Applied Physics* 86 (1999) 1921.
- [98] G. Lucovsky, et al, *Physical Review B*, 28 (1983) 6.
- [99] X.D. Pi, R.W. Liptak, S. a. Campbell, U. Kortshagen, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 083112.
- [100] M. Shinohara, Y. Kimura, M. Saito, M. Niwano, *Surface Science* 502-503 (2002) 96.
- [101] P.G. Pai, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4 (1986) 689.
- [102] N. Primeau, C. Vautey, M. Langlet, *Thin Solid Films*, 310 (1997) 47.
- [103] I.P. Livosky, et al, *Journal Of Physics*, 50 (2005) 1.
- [104] S. Chao, E. Tyler, Y. Takagi, P.G. Pai, G. Lucovsky, S.Y. Lin, C.K. Wong, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4, (1986) 1574.
- [105] R. Swanepoel, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16 (1983) 1214.
- [106] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *physica status solidi (b)*, 15 (1966) 627.
- [107] I. Gur, N. A Fromer, M.L. Geier, A P. Alivisatos, *Science (New York, N.Y.)* 310 (2005) 462.
- [108] M. Otobe, H. Yajima, S. Oda, *Applied Physics Letters* 72 (1998) 1089.
- [109] D. Jurbergs, E. Rogojina, L. Mangolini, U. Kortshagen, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 233116.
- [110] H. Antoniadis, et al, 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2010).
- [111] V. Maurice, *Fonctionnalisation de nanoparticules de silicium pour l'iamgerie biomédicale*, Thèse de l'Université Paris Sud (2010).
- [112] X. Paquez, *Dépôt de couches minces nanocomposites à base de nanocristaux de silicium pour des cellules photovoltaïques à haut rendement*, Thèse de l'Université Paris Sud (2010).
- [113] PRC Pulsing product manual (2010).
- [114] A. Stegner, R. Pereira, R. Lechner, K. Klein, H. Wiggers, M. Stutzmann, M. Brandt, *Physical Review B* 80 (2009) 165326.
- [115] G. Feher, J.C. Hensel, E.A. Gere, *Physical Review Letters*, 5 (1960) 39

- [116] H. Neubrand, *physica status solidi (b)*, 86 (1978) 269.
- [117] E. Drahi, Impression de silicium par procédé jet d'encre: des nanoparticules aux couches minces fonctionnelles pour applications photovoltaïques, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2013).
- [118] M.A . Gaveau, Etude de la relaxation rovibrationnelle de la molécule CO en jets supersoniques libres produits à haute température, Thèse CEA (1986).
- [119] A. Kantrowitz, J. Grey, *Review of Scientific Instruments*, 22 (1951) 328.
- [120] R. Campargue, *The Journal of Chemical Physics*, 52 (1970) 1795.
- [121] P. Piseri, H.V. Tafreshi, P. Milani, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 195.
- [122] H. Ashkenas, F.S. Sherman, "Rarefied Gas Dynamics", Academic Press, 2 (1966) 84.
- [123] S. Crist, F.M. Sherman, D.R. Glass, *AIAA Journal*, 4 (1968) 68
- [124] M. Ehbrecht, H. Ferkel, V. V. Smirnov, O.M. Stelmakh, W. Zhang, F. Huisken, *Review of Scientific Instruments* 66 (1995) 3833.
- [125] F. Huisken, B. Kohn, R. Alexandrescu, S. Cojocaru, A. Crunteanu, G. Ledoux, C. Reynaud, (1999) 293.
- [126] DE.W. Becker, H. Betz, A. Heuberger, S. Pongratz, 523 (1982) 520.
- [127] P. Piseri, A. Podestà, E. Barborini, P. Milani, *Review of Scientific Instruments* 72 (2001) 2261.
- [128] G. Ledoux, *Materials Science and Engineering: C* 19 (2002) 215.
- [129] D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, F. Huisken, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 4173.
- [130] M.A. Green, Rapport d'activité , Project:"Nanostructured Silicon-Based Tandem Solar Cells, UNSW (2009).
- [131] Z. Said-Bacar, Elaboration et caractérisations du silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe, Thèse de l'Université Paris Sud (2012).
- [132] S. Bourdais, Etude du Dépôt et des Propriétés Physiques du Silicium Polycristallin obtenu par le procédé RTCVD sur substrats de Mullite: Application aux Cellules Photovoltaïques en Couches Minces, Thèse de l'Université Louis Pasteur (1999).

- [133] A. Zerga, Caractérisation, modélisation et simulation numérique des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince déposé par RTCVD, Thèse de l'Université de Tlemcen, Algérie (2005).
- [134] H. Lepage, A. Kaminski-cachopo, A. Poncet, G. Carval, M. Campus, G. Cedex, I. Lyon, J. Capelle, (2012).
- [135] J. Sée, P. Dollfus, S. Galdin, Journal of Applied Physics 92 (2002) 3141.
- [136] O. Sublemontier, H. Kintz, Y. Leconte, Procédé de synthèse d'un matériau composite nanostructuré et dispositif de mise en œuvre associé, FR 12 57770 (2012).